Bildung und Verhalten von substituierten Allylkationen bei Desaminierungsreaktionen

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Vorgelegt von
Hansjörg Urbach
aus Prenzlau

Marburg/Lahn 1969

E. Symon · Foto-Druck · 355 Marburg/L. · Friedrichstr. 3

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534924_0061

Bildung und Verhalten von substituierten Allylkationen bei Desaminierungsreaktionen

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Vorgelegt von
Hansjörg Urbach
aus Prenzlau

Marburg/Lahn 1969

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität Marburg als Dissertation angenommen
am: 23. Juni 1969

Tag der mündlichen Prüfung: 2. Juli 1969

Berichterstatter: Prof. Dr. W. Kirmse
Mitberichterstatter: Prof. Dr. K. Dimroth

Meiner Mutter in Dankbarkeit gewidmet

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	1
1.1. Einleitung	1
1.2. Problemstellung	2
2. Das Methylallylkation (2a) aus dem 2-Methylcyclopropylkation oder dem trans-2-Methylcyclopropyldiazoniumion	4
2.1. Der Isomerisierungsmechanismus von Cyclopropylkationen	4
2.2. Das 2-Methylcyclopropylkation aus dem Nitrosoharnstoff	6
2.3. Spaltung von N-Nitroso-N-(trans-2-methylcyclopropyl)-harnstoff in Methanol bei niedriger Methylatkonzentration	12
2.4. Spaltung von N-Nitroso-N-(trans-2-methylcyclopropyl)-harnstoff in Methanol bei hoher Methylatkonzentration	15
3. Das Methylallylkation (2a) bei der alkalischen Spaltung des N-Nitroso-N-(allylcarbinyl)-harnstoffs	17
3.1. Über Isomerisierungen am Homoallylsystem	17
3.2. Spaltung von N-Nitroso-N-(allylcarbinyl)-harnstoff in Methanol mit Methylat	19
4. Das Methylallylkation (2a) bei der alkalischen Spaltung des N-Nitroso-N-(trans-γ-methylallyl)-harnstoffs und des N-Nitroso-N-(α-methylallyl)-äthylurethans	25

Seite

4.1. Substitutionsreaktionen der Allylhalogenide 25

4.2. Spaltung von N-Nitroso-N-(trans-γ-methylallyl)-harnstoff in Methanol mit Methylat 27

4.3. Spaltung des N-Nitroso-N-(α-methylallyl)-äthylurethans in Methanol mit Methylat 31

5. Das tert. Butylallylkation (2b) aus dem trans-2-tert. Butylcyclopropylkation 38

5.1. Das Allylkation 2b bei der alkalischen Spaltung des N-Nitroso-N-(trans-2-tert. butylcyclopropyl)-harnstoffs in Methanol mit Methylat 39

5.2. Vergleich der alkalischen Spaltung von N-Nitroso-N-(trans-2-methylcyclopropyl)-harnstoff und N-Nitroso-N-(trans-2-tert. butylcyclopropyl)-harnstoff 43

6. Das tert. Butylallylkation (2b) bei der alkalischen Spaltung des N-Nitroso-N-(trans-γ-tert.butylallyl)-harnstoffs und des N-Nitroso-N-(α-tert.butylallyl)-methylurethans 44

6.1. Die alkalische Spaltung von N-Nitroso-N-(trans-γ-tert.butylallyl)-harnstoff in Methanol mit Methylat 44

6.2. Vergleich der alkalischen Spaltung von N-Nitroso-N-(trans-γ-methylallyl)-harnstoff und N-Nitroso-N-(trans-γ-tert.butylallyl)-harnstoff 49

Seite

6.3. Spaltung des N-Nitroso-N-(α-tert.butyl-allyl)-methylurethans in Methanol mit Methylat 50

6.4. Vergleich der alkalischen Spaltung von N-Nitroso-N-(α-methylallyl)-äthyl-urethan und N-Nitroso-N-(α-tert.butyl-allyl)-methylurethan 55

7. Das Allylkation 2b bei der Methanolyse des trans-γ-tert.Butylallyltosylats und des α-tert. Butylallyltosylats 55

8. Zusammenfassung 58

9. Beschreibung der Versuche 59

9.1. N-Nitroso-N-(trans-2-methylcyclopropyl)-harnstoff 59

9.2. Umsetzung des N-Nitroso-N-(trans-2-methylcyclopropyl)-harnstoffs 61

9.3. Gaschromatographische Analyse 62

9.4. Vergleichssubstanzen 64

9.5. N-Nitroso-N-(allylcarbinyl)-harnstoff 68

9.6. Umsetzung des N-Nitroso-N-(allylcarbinyl)-harnstoffs 71

9.7. Gaschromatographische Analyse 72

9.8. Vergleichssubstanzen 72

9.9. N-Nitroso-N-(trans-γ-methylallyl)-harnstoff 74

9.10. Umsetzung des N-Nitroso-N-(trans-γ-methylallyl)-harnstoffs 75

9.11. Gaschromatographische Analyse 75

Seite

9.12. Vergleichssubstanzen 75
9.13. N-Nitroso-N-(α-methylallyl)-äthyl-urethan 75
9.14. Umsetzung des N-Nitroso-N-(α-methyl-allyl)-äthylurethans 76
9.15. Gaschromatographische Analyse 77
9.16. Vergleichssubstanzen 77
9.17. N-Nitroso-N-(trans-2-tert.butylcyclo-propyl)-harnstoff 77
9.18. Umsetzung des N-Nitroso-N-(trans-2-tert.butylcyclopropyl)-harnstoffs 82
9.19. Gaschromatographische Analyse 83
9.20. Katalytische Hydrierung der Ansätze 22 und 23 84
9.21. Vergleichssubstanzen 85
9.22. N-Nitroso-N-(trans-γ-tert.butylallyl)-harnstoff 98
9.23. Umsetzung des N-Nitroso-N-(trans-γ-tert.butylallyl)-harnstoffs 100
9.24. Gaschromatographische Analyse 100
9.25. Vergleichssubstanzen 101
9.26. trans-γ-tert. Butylallyltosylat 101
9.27. Methanolyse des trans-γ-tert. Butyl-allyltosylats 102
9.28. Gaschromatographische Analyse 102
9.29. Vergleichssubstanzen 103
9.30. N-Nitroso-N-(α-tert.butylallyl)-methylurethan 103
9.31. Umsetzung des N-Nitroso-N-(α-tert. butylallyl)-methylurethans 107
9.32. Gaschromatographische Analyse 107
9.33. Vergleichssubstanzen 107

Seite

9.34. α-tert. Butylallyltosylat 107
9.35. Methanolyse des α-tert. Butylallyltosylats 108
9.36. Gaschromatographische Analyse 108
9.37. Vergleichssubstanzen 108
9.38. Spektroskopische Untersuchungen und Schmelzpunkte 108

10. Literaturverzeichnis 109

1. Einleitung und Problemstellung

1.1. Einleitung

Carboniumionen, deren Energie von der Art des Substituenten abhängt und deren Lebensdauer sich von Sekundenbruchteilen bis zur völligen Stabilität erstreckt, wurden als Zwischenstufen vieler Umsetzungen erkannt. Langlebige oder völlig stabile Carboniumionen werden mit spektroskopischen Mitteln oder durch Isolierung geeigneter Salze nachgewiesen, während kurzlebige, energiereiche Carboniumionen durch kinetische Messungen oder an Hand ihrer Folgeprodukte charakterisiert werden. Einen wesentlichen Beitrag zum heutigen Stand der theoretischen Chemie lieferten Arbeiten, die sich mit der Chemie von Allylverbindungen beschäftigten.[1)] Vielfach sind Allylkationen an den Reaktionen dieser Verbindungsklasse beteiligt. Mögliche Wege zu Allylkationen sind Solvolysen und Desaminierungen geeigneter Systeme.

1.2. Problemstellung

In dieser Arbeit soll versucht werden, auf vier unabhängigen Wegen, unter gleichen Reaktionsbedingungen das endständig methylsubstituierte Allylkation zu erzeugen und als Zwischenstufe nachzuweisen. Weiterhin soll untersucht werden, in welcher Weise an Stelle der Methylgruppe die sehr viel voluminösere tert. Butylgruppe als Substituent am Allylsystem auf die Desaminierungsreaktionen Einfluß nimmt.

Schema I

	R:	R':	R'':	
c)		NH_2	CH_3	a
d)		NH_2	CH_3	
e)		NH_2	CH_3	
f)		OC_2H_5	CH_3	
				B = OCH_3
g)		NH_2	$C(CH_3)_3$	b
h)		NH_2	$C(CH_3)_3$	
i)		OCH_3	$C(CH_3)_3$	

Als Darstellung für das substituierte Allylkation wählte ich die alkalische Spaltung der entsprechenden Nitrosoharnstoffe,

im Falle 1f und 1i die alkalische Spaltung der entsprechenden Nitrosourethane.

Aus dem trans-2-Methylcyclopropylderivat 1c entsteht das $\alpha(\gamma)$-Methylallylkation 2a über die Zwischenstufen des trans-2-Methylcyclopropyldiazoniumions und des 2-Methylcyclopropylkations. Die Ringöffnung zu 2a erfolgt sehr wahrscheinlich auf der Stufe des 2-Methylcyclopropylkations.[2)3)]

Bei dieser Bildungsweise von 2a (s.Schema II) löst sich der Stickstoff von C-2, die Substitution zu 3a und 4a erfolgt am C-1 und C-3. Es liegt daher der Prototyp einer S_N1-Substitution vor; S_N2-Substitution des Diazoniumions kann nicht zu 3a oder 4a führen.

Auch aus dem Homoallylderivat 1d sollte über die Zwischenstufe des 1-Butenylkations durch eine 1,2-Hydridverschiebung das Allylkation 2a entstehen. Es liegt dann auch hier wieder der Prototyp einer S_N1-Substitution vor. Die Produkte 3a und 4a können nicht über eine S_N2-Substitution gebildet werden.

Bei dem Crotylderivat 1e und dem α-Methylallylderivat 1f ist dagegen eine direkte Substitution unter Bildung von 3a bzw. 4a denkbar. Ein quantitativer Vergleich der Reaktionsprodukte aus 1c, d, e und f kann zeigen, welche Bedeutung der S_N2-Substitution bei 1e und f zukommt. Wenn alle Reaktionen über ein "freies" Allylkation 2a verlaufen, muß die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte übereinstimmen.

Für die Systeme 1g, h und i gelten die gleichen Argumente wie für 1c, e und f, jedoch wäre eine S_N2-Substitution des Diazoniumions bei dem α-tert. Butylallylderivat 1i stark sterisch behindert. Die Entstehung des Produktes 3b könnte auch durch eine S_N2'-Substitution am α-tert. Butylallyldiazoniumion erfolgen.

2. Das Methyl-Allylkation (2a) aus dem 2-Methylcyclopropylkation oder dem trans-2-Methylcyclopropyldiazoniumion

2.1. Der Isomerisierungsmechanismus von Cyclopropylkationen

Zahlreiche Isomerisierungen von Cyclopropylverbindungen unter Ausbildung eines Allylsystems sind bekannt. Der Mechanismus der Isomerisierung ist in Schema II an Hand des Cyclopropylkations 5 dargestellt.[2)]

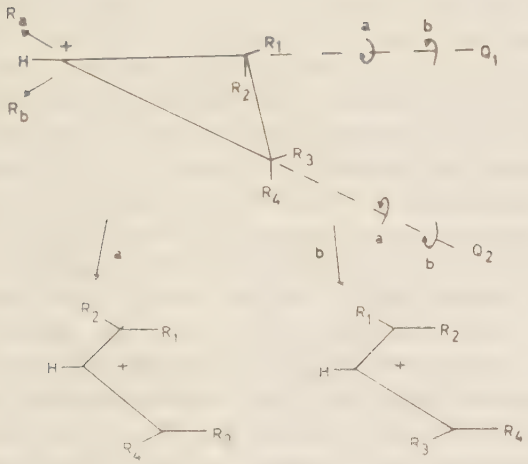
Schema II

5 6

Es wird die Bindung C-1 - C-3 des Cyclopropylkations gelöst, wobei ein Allylkation 6 entsteht, das zu den Reaktionsprodukten weiterreagiert. Einen Beweis für diesen Bindungsbruch erbrachten Corey[2)] und De Puy[3)], die an C-2 substituierte Cyclopropane untersuchten (R=D bzw. Ar). Die erhaltenen Allylverbindungen trugen den Substituenten am zentralen Kohlenstoffatom C-2 des Allylsystems.

Bei der Umlagerung in das Allylsystem müssen sterische Umordnungen der beteiligten Atome stattfinden. Schema III zeigt dies:

Schema III



In den Allylkationen liegen alle Atome in einer Ebene. Die aus der Ebene des Cyclopropylkations herausragenden Substituenten R_1, R_2, R_3 und R_4 müssen sich bei der Isomerisierung zum Allylkation um die Achsen Q_1 und Q_2 in die Ebene des Allylkations drehen. Nach einer Hypothese von Woodward[4], Longuett-Higgens[5] und Fukui[6], die auf quantenmechanischen MO-Berechnungen beruht und die durch zahlreiche experimentelle Ergebnisse gesichert scheint[3)4)], kann diese Drehung im Fall der Isomerisierung des Cyclopropylkations zum Allylkation nur gegenläufig, unter "Disrotation", stattfinden. Es

kann also nur die Drehrichtung a mit Reaktionsweg a) oder Drehrichtung b mit Reaktionsweg b) ablaufen. Eine Drehung um die beiden Achsen Q_1 und Q_2 im gleichen Uhrzeigersinn, "Conrotation", ist verboten. Welche der beiden Möglichkeiten der Disrotation, Weg a oder b, bevorzugt wird, hängt bei Ungleichheit der Substituenten R_1, R_2, R_3 und R_4 von sterischen Faktoren ab. Diese Freiheit in der Wahl der Richtung der Disrotation besteht jedoch nur beim freien Kation. Eine weitere Aussage der Hypothese ist folgende: Geschieht die Ablösung eines Substituenten synchron mit der Ringöffnung, so ist die Richtung der Disrotation festgelegt. Ein Cyclopropylkation als Zwischenstufe tritt hier nicht auf. Verläßt der austretende Substituent das Molekül in Richtung R_a, so ist nur Weg a) möglich. Tritt der Substituent in Richtung R_b aus, reagiert das Molekül über b) weiter. Ist der Cyclopropanring geeignet substituiert, etwa $R_1 = R_2 = R_3 = H$, $R_4 \neq H$, so entsteht bei einer Synchronreaktion demnach aus einem cis-Cyclopropylderivat über Weg b) ein cis-Allylkation, aus einem trans-Cyclopropylderivat über Weg a) ein trans-Allylkation. Tritt dagegen die Isomerisierung auf der Stufe des Kations ein, so sind sowohl für trans- als auch für cis-Cyclopropylderivate die gleichen Reaktionsprodukte zu erwarten, da für beide das gleiche Kation als Zwischenstufe auftritt. Da von den entstehenden Allylkationen die trans-Form die thermodynamisch stabilere ist, sollte in diesem Fall eine Disrotation zur trans-Form bevorzugt sein.

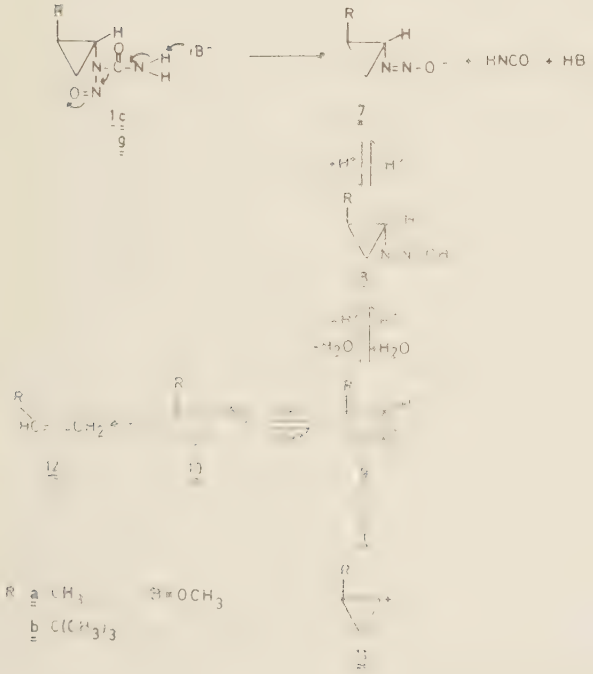
2.2. Das 2-Methylcyclopropylkation aus dem Nitrosoharnstoff

1966 ist es gelungen, das unsubstituierte Cyclopropylkation und das 2-phenylsubstituierte Cyclopropylkation, sowie das Norcarankation als Zwischenstufe nachzuweisen[7)-10)]. Es konnte erstens durch nucleophile Anionen abgefangen werden, und zweitens gehorchte es den Regeln der Woodward-Theorie. Die erhaltenen Allylsubstitutionsprodukte stimmten mit den

nach Woodward zu erwartenden überein. Ebenso sollte das 2-Methylcyclopropylkation zugänglich sein.

Da der sichere Nachweis des Cyclopropylkations bei Solvolyse[3),11)-18)] und Desaminierungsreaktionen[19)-22)] in saurer

Schema IV



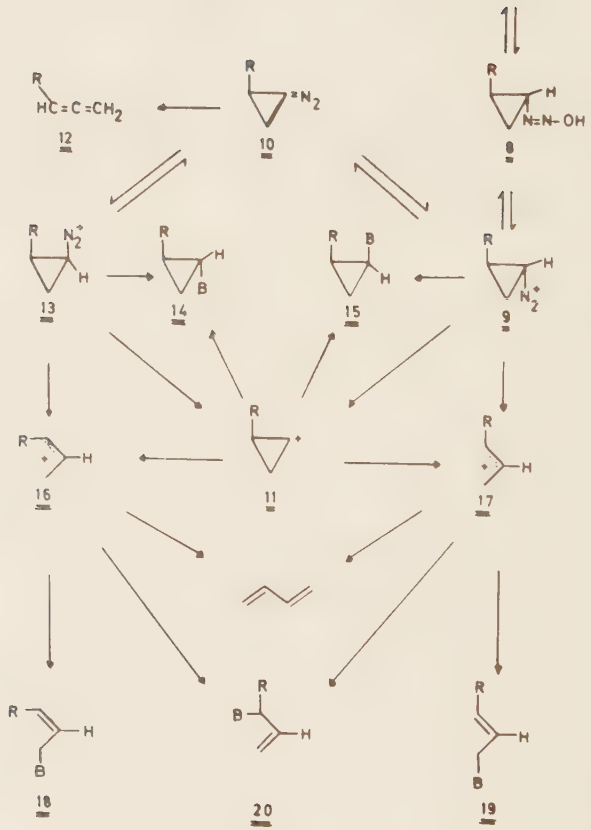
Lösung nicht erbracht werden konnte, wandte ich die alkalische Spaltung des N-Nitroso-N-(trans-2-methylcyclopropyl)-harnstoffs an. Nach dieser Methode ist es gelungen, das unsubstituierte und das 2-phenylsubstituierte Cyclopropylkation sowie das Norcarankation als Zwischenstufe sicher nachzuweisen[7)-10)]. Im alkalischen Milieu liegen die Anionen des Lösungsmittels in hoher Konzentration vor, so daß ein Abfangen des Kations vor der Isomerisierung ermöglicht wird. Die alkalische Spaltung des N-Nitroso-N-(trans-2-methylcyclopropyl)-harnstoffs zeigt Schema IV. Diese Methode wird allgemein zur Darstellung von aliphatischen Diazoverbindungen gebraucht[23)-26)].

Durch den Angriff einer Base wird ein Proton der Amidogruppe des Nitrosoharnstoffs 1c abgelöst. 1c zerfällt in das Diazotatanion 7a und Isocyansäure[23)27)]. Dabei kann das Diazotat unter geeigneten Bedingungen als Salz isoliert werden. So gelang es, das 2,2-Diphenyldiazotat aus der Reaktion der entsprechenden Nitrosoharnstoffe zu isolieren. Das Diazotat ergab, nachdem es wieder zur Reaktion gebracht wurde, die gleichen Reaktionsprodukte wie der Nitrosoharnstoff[28)29)]. Damit ist das Diazotat als Zwischenstufe der alkalischen Spaltung von Nitrosoharnstoffen bewiesen. Über das Diazoniumhydroxid 8a, das mit dem Diazotat in einem Säure-Base-Gleichgewicht steht, bildet sich durch Wasserabspaltung in protischem Lösungsmittel das Diazoniumion 9a. Dieses zerfällt in schwach alkalischer Lösung unter Eliminierung von N_2 in ein Carboniumion, in diesem Falle in das 2-Methylcyclopropylkation 11a. Die Ablösung der N_2-Molekel, die im Diazoniumion durch die Anordnung ihrer Bindungselektronen schon weitgehend vorgebildet ist, erfolgt irreversibel und erfordert nur eine geschätzte Aktivierungsenergie von 3-5 kcal/Mol. Mit wachsender Alkalikonzentration tritt in einer Gleichgewichtsreaktion eine zunehmende Deprotonierung des trans-2-Methylcyclopropyldiazoniumions 9a zum 2-Methyldiazocyclopropan 10a ein. Das

Gleichgewicht stellt sich sehr rasch ein[7)-9)30)]. Diazoniumion und Diazoverbindung bilden ein konjugiertes Säure-Base-Paar. Mit wachsendem p_H-Wert tritt folglich eine Verschiebung zugunsten von 10a ein, das unter Verlust von N_2 weiter zerfallen kann. Der Zerfall von Diazocyclopropanen führt zu Allenen[8)9)29)31)-33)], in diesem Fall müsste 10a in Methylallen 12a übergehen.

Bevor ich auf die Ergebnisse der alkalischen Spaltung des N-Nitroso-N-(trans-2-methylcyclopropyl)-harnstoffs eingehe, möchte ich die Möglichkeiten der Reaktionen von 9a und 10a an Hand des Schema V diskutieren.

Schema V



R: a CH3 B=OCH3
b C(CH3)3

Aus dem Diazoniumhydroxid 8a entsteht in einer Gleichgewichtsreaktion das Diazoniumion 9a, bei dem die Stickstoffgruppe in trans-Stellung zur Methylgruppe stehen muß, denn das α-C-Atom des Cyclopropylsystems ist bei dem obigen Reaktionsweg (Schema IV) vom Ausgangsmaterial bis zum Diazoniumion immer tetragonal, eine Isomerisierung ist nicht möglich. 9a steht mit 10a im Säure-Base-Gleichgewicht, wobei das α-C-Atom in 10a jetzt trigonal planar ist. Das Gleichgewicht besteht nur in stark alkalischer Lösung, während in schwach alkalischer nur 9a entsteht[7)-9)]. Durch Protonierung von 10a kann das cis-2-Methylcyclopropyldiazoniumion 13a und das trans-2-Methylcyclopropyldiazoniumion 9a entstehen. Durch Eliminierung von N_2 entsteht das Kation 11a aus 9a und 13a. 11a kann durch die Methylationen zu den Cyclopropyläthern 14a und 15a abgefangen werden, wobei der trans-2-Methylcyclopropylmethyläther 14a im Überschuß entstehen sollte, da hier die sterische Beeinflussung der beiden Substituenten am Cyclopropanring geringer ist als in 15a. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß 14a und 15a durch einen nucleophilen Angriff der Methylationen an der Diazoniumgruppierung im Sinne einer S_N2-Reaktion gebildet werden. Wegen der geringen Aktivierungsenergie solcher Reaktionen wird aber die Bezeichnung S_N2-Substitution nicht voll anwendbar sein. Aus 9a dürfte nur der cis-substituierte Cyclopropyläther 15a entstehen. 14a kann so auch über 10a und 13a entstehen. Das Gleichgewicht von 9a nach 10a müsste sich dann schneller einstellen, als 9a nucleophil substituiert wird. Isomerisiert 11a, bevor es zu 14a und 15a abgefangen werden kann, so entstehen nach Woodward die Allylkationen 16a und 17a. Es sollte hier die Disrotation zur trans-Form 17a stark bevorzugt sein, da 16a energiereicher ist. Bevor 9a unter Eliminierung von N_2 in 11a übergeht, kann es nach Woodward zum Allylkation 17a isomerisieren, das mit den nucleophilen Anionen zu den Endprodukten 19a, 20a und 21a reagiert. Analog kann 13a zu 16a isomerisieren, das mit der Base Methylat die Endprodukte 18a, 20a und 21a ergibt. Wenn 16a überhaupt

entsteht, kann es nur im stark alkalischen Milieu geschehen, da dann 10a eine Vorstufe ist. 10a kann unter Stickstoffabspaltung in Methylallen 12a zerfallen. Da mit steigendem p_H-Wert das Gleichgewicht von 9a mehr nach 10a verschoben wird, darf man annehmen, daß auf Grund des sich bildenden Methylallens die Ausbeute an Allyl- und Cyclopropyläthern abnimmt.

Zusammenfassung:

Man darf annehmen, daß das Allylkation 2a = 17a bei der alkalischen Spaltung des N-Nitroso-N-(trans-2-methylcyclopropyl)-harnstoffs 1c als Zwischenstufe entsteht. Die Vorstufe zu 17a kann das Diazoniumion 9a und das 2-Methylcyclopropylkation sein. Ob nur 9a oder auch 11a die Vorstufe für 17a ist, läßt sich allein mit der alkalischen Spaltung von 1c nicht entscheiden.

2.3. Spaltung von N-Nitroso-N-(trans-2-methylcyclopropyl)-harnstoff in Methanol bei niedriger Methylatkonzentration

Ich untersuchte zuerst die Zersetzung von 1c in schwach alkalischer Lösung. Die alkalische Lösung zur Zersetzung erhielt ich, indem ich in Methanol $NaHCO_3$ bzw. Na_2CO_3 suspendierte. Es stellt sich folgendes Gleichgewicht ein:

$$HCO_3^- + CH_3OH \rightleftharpoons CH_3O^- + H_2CO_3$$

$$CO_3^{2-} + 2CH_3OH \rightleftharpoons 2CH_3O^- + H_2CO_3$$

Auf Grund der geringen Basenstärke von HCO_3^- und CO_3^{2-} ist eine geringe Konzentration von Methylat gewährleistet. Die wirksame Base ist Methylat. Als Endprodukte sind die Methyläther zu erwarten.

Die Methylatlösungen wurden vorgelegt und unter Rühren bei Zimmertemperatur die methanolische N-Nitroso-N-(trans-2-methyl-

cyclopropyl)-harnstofflösung zugetropft. Die Ergebnisse der Zersetzung zeigt die Tabelle 1.

Tabelle 1

Zugabe von N-Nitroso-N-(trans-2-methylcyclopropyl)-harnstoff (2 mMol) in CH_3OH zu CH_3CH + $NaHCO_3$ (12 mMol) bzw. zu CH_3OH + Na_2CO_3 (5 mMol)

Ansatz	Base	19a[b]	18a	20a	$\frac{18a+19a}{20a}$	Ausbeute[c]
1	[a] $NaHCO_3$	36.4	1.1	62.5	0.60	90
2	[a] Na_2CO_3	36.8	1.3	61.9	0.61	78

a) Suspension von $NaHCO_3$ bzw. Na_2CO_3 in Methanol
b) Alle unter den Spalten der Reaktionsprodukte aufgeführten Werte sind Relativausbeuten in %
c) Gesamtausbeute in %

Wie die Ergebnisse der Tabelle 1 zeigen, entstehen nur trans-Crotyl-(19a), cis-Crotyl-(18a) und α-Methylallylmethyl-äther (20a). Es war zu erwarten, daß die Cyclopropyläther ausbleiben. Denn die geringe Konzentration der Methylationen reicht nicht aus, 11a oder 9a vor der Isomerisierung abzufangen.

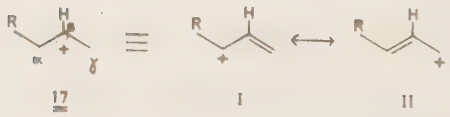
Die Gesamtausbeute liegt mit 90 bzw. 78 % hoch. Dadurch wird die Erwartung bestätigt, daß das Gleichgewicht zwischen 9a und 10a in schwach alkalischer Lösung auf der Seite von 9a liegt und wenig Methylallen entsteht. Die Reaktion läuft zugunsten der Produkte 18a, 19a und 20a ab.

Daß bei Zunahme der Methylatkonzentration das Gleichgewicht mehr nach 10a verschoben wird, zeigt der Versuch mit Carbonat. Hier geht die Gesamtausbeute von 90 auf 78 % zurück. Die Abnahme sollte auf den Zerfall von 10a zu 12a zurückzuführen sein. Das Methylallen konnte bei diesen geringen Ausbeuten

und wegen der leichten Flüchtigkeit nicht nachgewiesen werden. 18a dürfte über 11a entstehen; die Bildung von 18a über 13a ist unwahrscheinlich, da das Gleichgewicht fast vollständig zu 9a verschoben ist. Da die Aktivierungsenergie für die Reaktion von 11a nach 16a höher als für die Reaktion von 11a nach 17a sein sollte, ist die geringe Ausbeute von 18a verständlich. Die Endprodukte 19a und 20a sind nur über das Allylkation 17a zu verstehen. Das konstante Verhältnis von Crotylmethyläther zu α-Methylallylmethyläther zeigt, daß die Bildung der beiden Äther P_H-unabhängig ist. Dies ist zu erwarten. Denn wenn 17a bzw. 16a gebildet ist, hat die Methylatkonzentration auf die Bildung von 18a, 19a und 20a keinen Einfluß.

Die Bildung von 20a ist um den Faktor 1.67 begünstigt. Das Methylatanion hat zwei Angriffsmöglichkeiten am delokalisierten Allylkation 17a . Schreibt man 17a in der klassischen Betrachtungsweise, so resultieren daraus die beiden mesomeren Grenzformeln Ia und IIa (Schema VI):

Schema VI



17 I II

R: a CH_3
b $C(CH_3)_3$

In Ia ist die positive Ladung am α-C-Atom, in IIa am γ-C-Atom lokalisiert. Ia ist ein sekundäres, IIa ein primäres Carboniumion. Es ist bekannt, daß sekundäre Carboniumionen energetisch stabiler sind als primäre. Ia sollte deshalb zur mesomeren Struktur 17a stärker als IIa beitragen.

2.4. Spaltung von N-Nitroso-N-(trans-2-methylcyclopropyl)-harnstoff in Methanol bei hoher Methylatkonzentration

Es ist zu erwarten, daß im stärker alkalischen Milieu die Bildung des Methylallens begünstigt wird. Das Verhältnis von $\frac{19a+18a}{20a}$ sollte konstant und das gleiche wie im Versuch 2.3. sein. Es sollten die Cyclopropyläther 14a und 15a gebildet werden.

Zur Zersetzung wurde die Methylatlösung vorgelegt. Nach dem Zutropfen der methanolischen Nitrosoharnstofflösung war die Gesamtlösung 0.5 n, bzw. 1.0 n, bzw. 1.5 n an Methylat. Es wurde wie im Versuch 2.3. bei und nach dem Zutropfen bei Zimmertemperatur gerührt. Die Reaktionszeit betrug 16 Stunden. Die Ergebnisse der Umsetzungen zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2

Zugabe von N-Nitroso-N-(trans-2-methylcyclopropyl)-harnstoff (2 mMol) in CH_3OH zu CH_3OH + $NaOCH_3$

Ansatz	Base	19a[b]	20a	14a	15a	14a+15a	19a/20a	14a/15a	Ausbeute[c]
3	[a] $NaOCH_3$ 0.5n	14.6	24.4	47.8	13.2	61	0.60	3.6	10.2
4	$NaOCH_3$ 1.0n	18.3	29.8	42.3	9.6	51.9	0.61	4.4	10.4
5	$NaOCH_3$ 1.5n	20.5	34.0	36.6	8.9	45.5	0.60	4.1	11.2

a) Die Normalitätsangabe bezieht sich auf die Gesamtlösung, nach Zugabe der Nitrosoharnstofflösung

b) Alle unter den Spalten der Reaktionsprodukte aufgeführten Werte sind Relativausbeuten in %

c) Gesamtausbeute in %

Als Reaktionsprodukte wurden 19a, 20a, trans-2-Methylcyclopropylmethyläther 14a, cis-2-Methylcyclopropylmethyläther 15a sowie Methylallen 12a gefunden. Zu den Allyläthern 19a und 20a sind wie erwartet die Cyclopropyläther 14a und 15a hinzugekommen. Augenfällig ist der starke Rückgang der Gesamtausbeute bis auf 10.2 %. Das Gleichgewicht ist in stark alkalischer Lösung so weit auf die Seite der Diazoverbindung verlagert, daß jetzt als Hauptprodukt 12a entsteht. 12a konnte nun wegen der hohen Ausbeute qualitativ gut nachgewiesen werden. Eine genaue quantitative Bestimmung war auch hier auf Grund der großen Flüchtigkeit nicht möglich. Die Gesamtausbeute in den drei Zersetzungen ist nahezu konstant. Die Erhöhung der Methylatkonzentration zeigt also keine weitere Wirkung auf die Gesamtausbeute.

Über die Entstehung von 19a und 20a habe ich oben berichtet. Auch hier wird die Erwartung bestätigt, daß das Verhältnis von 19a/20a mit 0.6 konstant bleibt. Die geringe Ausbeute der Allyläther ist auf die geringe Gesamtausbeute zurückzuführen.

Entscheiden kann man aus diesem Versuch nicht, ob 14a und 15a aus 11a oder aus 9a und 13a entstehen. Die Produktverteilung von 14a und 15a ist vernünftig, wenn sie über 11a entstanden sind. 14a sollte bei einer Substitution von 11a durch Methylationen begünstigt sein. Ebenso macht das konstante Verhältnis von 14a/15a 11a als Zwischenstufe wahrscheinlich. Ein Entstehen über 9a und 13a ist aber nicht ausgeschlossen, denn aus 10a können durch Protonierung mit Methanol 9a und 13a entstehen, die die Möglichkeit haben, in einer S_N2-Reaktion mit Methylat zu 14a und 15a zu reagieren.

Die Absolutausbeuten der Allylderivate und Cyclopropylderivate liegen bei allen drei Zersetzungsreaktionen bei ungefähr 5 %. Isomerisierung und Cyclopropylsubstitution erfolgen in stark alkalischem Milieu zu gleichen Teilen.

Zusammenfassung:

Das Allylkation 2a entsteht als Zwischenstufe bei der alkalischen Spaltung von N-Nitroso-N-(trans-2-methylcyclopropyl)-harnstoff.

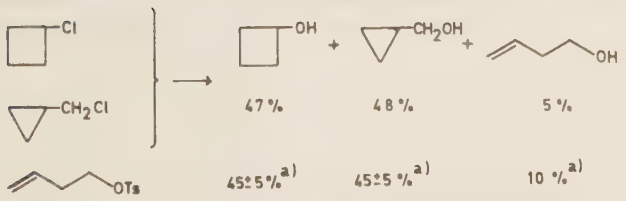
3. Das Allylkation 2a bei der alkalischen Spaltung des N-Nitroso-N-(allylcarbinyl)-harnstoffs

Am Cyclopropylsystem haben wir gesehen, daß das durch Isomerisierung entstandene Allylkation 2a als "freies" Carboniumion vorlag. Arbeiten über das Homoallylsystem haben gezeigt, daß auch hieraus unter 1,2-Wasserstoffverschiebung Allylderivate entstehen. Welche Art von Zwischenstufen tritt in diesem Fall auf?

3.1. Über Isomerisierungen am Homoallylsystem

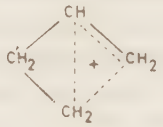
Solvolysiert man Allylcarbinyltosylat in Ameisensäure unter Zusatz von Natriumformiat, so tritt weitgehende Umlagerung unter Bildung cyclischer Produkte ein. Man erhält nach Verseifung der Formiate Cyclobutanol, Cyclopropylcarbinol und Allylcarbinol[34)35)]. Das gleiche Produktgemisch erhält man nach der Solvolyse von Cyclopropylcarbinylchlorid und Cyclobutylchlorid[36)].

Tabelle 3



a) Die Werte beziehen sich auf die Formolyse des Allylcarbinyltosylats nach Servis und Roberts[35].

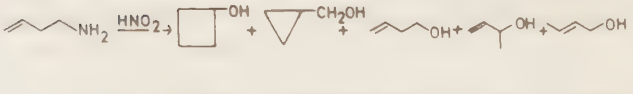
Die gegenseitige leichte Umwandlung von Cyclopropylcarbinyl-, Cyclobutyl- und Homoallylderivaten führte zum Vorschlag der bicyclischen Zwischenstufe, des Bicyclobutoniumions 21:



21

Bei der Desaminierung des Homoallylamins mit salpetriger Säure entstehen neben den cyclischen Produkten und Allylcarbinol α-Methylallylalkohol und Crotylalkohol[37].

Tabelle 4



13,5 % 15,5 % 42 % 22 % 7,5 %

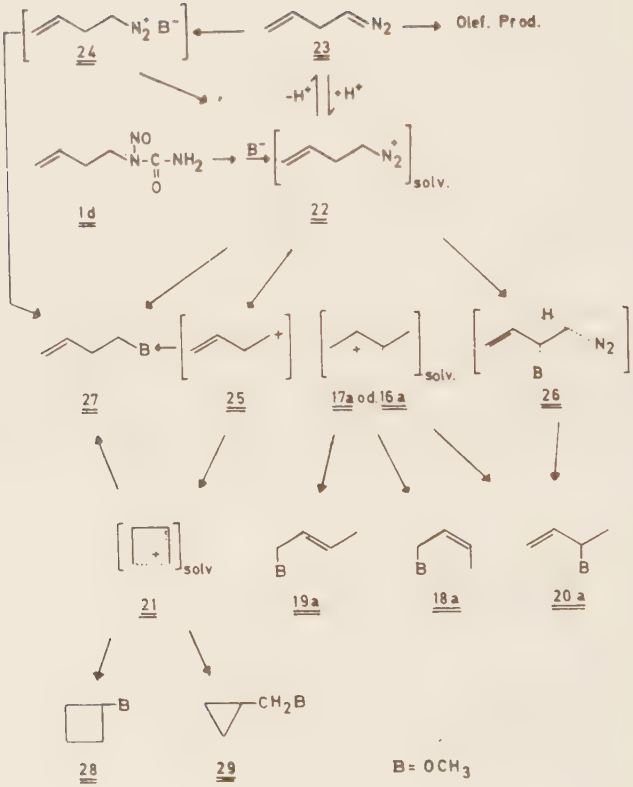
Die cyclischen Produkte und ein gewisser Anteil des Allylcarbi-

nols sind aus dem Bicyclobutoniumion 21 entstanden[37]. Die Allylalkohole müssen über eine 1,2-Hydridverschiebung entweder aus dem Diazoniumion oder aus dem Homoallylkation hervorgegangen sein. Hanack et al. erklären dies folgendermassen[34]: "Die verschiedene Zusammensetzung der Reaktionsprodukte bei der Desaminierung von Homoallylaminen und bei Solvolysereaktionen von Homoallylhalogeniden (oder Sulfonaten) läßt den Schluß zu, daß die bei beiden Reaktionen gebildeten Carboniumionen nicht gleich sind: Während sich bei einer Solvolysereaktion die Doppelbindung unmittelbar an der Bildung des Carboniumions beteiligt und dadurch andere Stabilisierungsmöglichkeiten, etwa durch Hydridwanderung, verhindert, entsteht bei der Desaminierung wahrscheinlich ein energiereiches, nicht ladungsdelokalisiertes Carboniumion ("hot" carboniumion)[35)38)-43)]. Wird der Stickstoff bei der Desaminierung des Amins aus einer Konformation heraus abgespalten, die für eine Beteiligung der Doppelbindung ungünstig ist, dann erfolgt die Stabilisierung entweder durch eine Substitution ohne Umlagerung oder durch Hydridverschiebung[38)]". Die alkalische Spaltung des N-Nitroso-N-(allylcarbinyl)-harnstoffs sollte ebenfalls zu einem "heißen" Carboniumion führen, aus dem durch eine 1,2-Hydridverschiebung das Allylkation 2a entsteht.

3.2. Spaltung von N-Nitroso-N-(allylcarbinyl)-harnstoff in Methanol mit Methylat

Der Reaktionsmechanismus (Schema VII) ist bis zur Stufe des Diazoniumions 22 bzw. der Diazoverbindung 23 der gleiche wie unter 2.2. (Schema IV).

Schema VII


Olef. Prod.
24
23
-H+
+H+
NO
N-C-NH2
O
B-
solv.
1d
22
27
25
17a od 16a
26
21
19a
18a
20a
28
29
B= OCH3

Die weiteren Reaktionsmöglichkeiten von 22 und 23 werden bei der Diskussion der Ergebnisse untersucht.

Die Reaktionsbedingungen waren die gleichen wie bei der alkalischen Spaltung von 1c. Die Methylatlösungen, deren Herstellung ich unter 2.3. und 2.4. beschrieben habe, wurden vorgelegt. Die methanolische Nitrosoharnstofflösung wurde unter Rühren bei Zimmertemperatur zugetropft. Nach dem Zutropfen wurde die Lösung gelb. Die Reaktionszeit betrug jeweils 15 Stunden. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 5.

Tabelle 5

Zugabe von N-Nitroso-N-(allylcarbinyl)-harnstoff (1.8 mMol) in CH_3OH zu CH_3OH + $NaOCH_3$

Ansatz	Base	27[c]	28	29	19a	20a	19a/20a	Ausbeute[d]
6	[a] $NaHCO_3$	79.4	5.2	3.2	2.1	10.1	0.21	88
7	[a] Na_2CO_3	80.8	4.3	3.3	1.8	9.8	0.18	80
8	[b] $NaOCH_3$ 0.5n	83.9	3.9	3.4	1.6	7.2	0.22	100
9	$NaOCH_3$ 1.0n	86.6	3.1	2.6	1.4	6.3	0.22	81
10	$NaOCH_3$ 1.5n	87.6	3.0	2.7	1.1	5.5	0.20	93

a) Suspension von $NaHCO_3$ bzw. Na_2CO_3 in Methanol
b) Die Normalitätsangabe bezieht sich auf die Gesamtlösung, nach Zugabe der Nitrosoharnstofflösung
c) Alle unter den Spalten der Reaktionsprodukte aufgeführten Werte sind Relativausbeuten in %
d) Gesamtausbeute in %

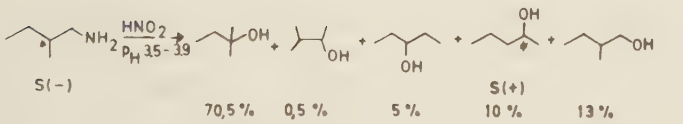
Es wurden die erwarteten Endprodukte der Zersetzung, die Äther 27, 28, 29, 19a und 20a gefunden. Die Absolutausbeute liegt zwischen 80 und 100 %. Man kann hier einen Gang, der von der Methylatkonzentration abhängig ist, nicht erkennen.

Zuerst möchte ich die Entstehung der Äther 27, 28 und 29 diskutieren. Bei allen Versuchen der Tab. 5 bildet der 1-Butenylmethyläther 27 mit 79 bis 88 % den Hauptanteil der drei Äther. 27 kann auf mehreren Wegen entstehen: Das solvatisierte Diazoniumion 22 kann einerseits direkt von dem Lösungsmittel bzw. den Methylationen in einer S_N2-Reaktion zum Äther 27 substituiert werden, zum anderen kann aus 22 unter Stickstoffabspaltung das Kation 25 entstehen, das in einer S_N1-Reaktion zu 27 substituiert werden kann. In starker alkalischer Lösung wird das Gleichgewicht zwischen 22 und 23 zunehmend zur Diazoverbindung 23 hin verschoben sein, die über das Ionenpaar 24 abreagiert. Ein weiterer, kleiner Teil von 27 kann aus dem solvatisierten Bicyclobutoniumion 21 hervorgehen. Die hohe Nucleophilie des Methylations wird die Isomerisierung von 25 zu 21 stark zurückdrängen. Dieses wird durch die geringe Relativausbeute von 28 (5,2 bis 3,0 %) und 29 (3,2 bis 2,6 %) bestätigt. Diese beiden cyclischen Äther sollten nur aus 21 entstehen. Das Ansteigen der Ausbeute von 27 mit wachsender Methylatkonzentration ist vernünftig, wenn 27 über 22 bzw. 24 in einer S_N2-Substitution entsteht. Das Anwachsen von 27 bewirkt ein Absinken von 28 und 29, da mit steigendem p_H-Wert 22 bzw. 25 stärker abgefangen werden und die Bildung von 21 so zurückgedrängt werden sollte.

Aus dem energiereichen, nicht delokalisierten Carboniumion 25 kann eine Stabilisierung unter einer 1,2-Hydridverschiebung zum delokalisierten Allylkation 17a oder 16a erfolgen. Man darf annehmen, daß das stabilere trans-Allylkation 17a in stärkerem Maße gebildet wird. 17a sollte wie bei der Zersetzung von 1c als "freies" Kation vorliegen und die S_N1-Substitutionsprodukte 19a und 20a in einem Verhältnis von 0.60 für 19a/20a ergeben. 18a wurde nicht gefunden, so daß das trans-Allylkation 17a entstanden sein muß. Das Verhältnis 19a/20a beträgt jedoch sowohl bei geringer als auch bei hoher Methylatkonzentration 0.21, d.h. es ist p_H-unabhängig, was für eine S_N1-Substitution aus Kation 17a vernünftig ist. Auf

Grund der Zersetzung von 1c ist das Verhältnis von 0.21 für ein "freies" Kation 17a zu klein. Es ist mehr von 20a gebildet worden als es dem Kation 17a entspricht. 20a kann also nicht nur über ein "freies" Kation entstanden sein. 19a ist wahrscheinlich nur aus 17a hervorgegangen, denn eine Bildung durch einen synchronen Angriff des Methylations an der Doppelbindung in 22 unter synchroner Wanderung des β-Wasserstoffs und synchroner Abspaltung des Stickstoffs zu 19a ist unwahrscheinlich. Wenn 19a aus 17a, dem "freien" Kation, entstanden ist, dann müssen 65 % von 20a nach einem anderen Reaktionsmechanismus entstanden sein. Es ist möglich, daß ein Synchronmechanismus an der Entstehung von 20a beteiligt ist. Der Übergangszustand ist in 26 dargestellt. In dem Maße wie sich das Methylation bzw. Methanol dem β-Kohlenstoffatom im Diazoniumion 22 nähert, wandert der β-Wasserstoff zum α-Kohlenstoff unter entsprechender Lockerung der C-N-Bindung. Aus dem Übergangszustand 26 entsteht 20a. Nur das H-Atom in anti-Stellung zur Stickstoffgruppierung in 22 sollte wandern, wobei es am α-Kohlenstoffatom zu einer Inversion kommt. Hinweise auf die Möglichkeit eines solchen Mechanismus geben W.Kirmse und H.Arold, die S(-) 2-Methylbutylamin mit salpetriger Säure diazotiert haben[44].

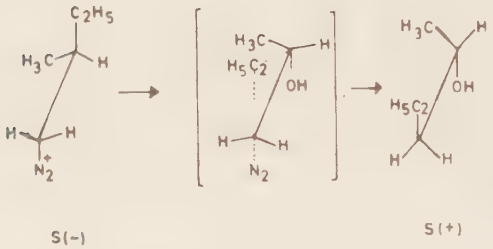
Tabelle 6



Die Gesamtausbeute liegt bei 91 %

10 % S(+) Pentanol-(2) wurden erhalten, wobei 37 % unter Inversion entstanden sind. Eine Interpretationsmöglichkeit wäre folgende: Bei der Diazotierung entsteht als Zwischenstufe das Diazoniumion, wobei das optisch aktive Zentrum nicht verändert wird. Die zur Stickstoffgruppierung transständige Äthylgruppe wandert synchron mit dem Angriff eines Wassermoleküls bzw. OH^--Ions am optisch aktiven Kohlenstoff und gleichzeitiger Stickstoffabspaltung, wobei unter Inversion S(+) Pentanol-(2) entsteht (Schema VIII):

Schema VIII



S(-) S(+)

Das Absinken der Ausbeute der Allyläther mit steigender Methylatkonzentration ist dem Anwachsen von 27 komplementär. Je höher die Methylatkonzentration wird, desto mehr sollte 22 bzw. 25 unter Bildung von 27 abgefangen werden, wobei die Bildung von 17a bzw. 26 zurückgedrängt wird.

Zusammenfassung:

Bei der alkalischen Spaltung des N-Nitroso-N-(allylcarbinyl)-harnstoffs entsteht u.a. das Allylkation 2a. Die Ausbeute an α-Methylallylmethyläther 20a ist wesentlich höher als ein Reaktionsverlauf über ein "freies" Allylkation erwarten läßt. Eine Synchronreaktion zur Bildung von 20a ist nicht ausgeschlossen.

4. Das Allylkation 2a bei der alkalischen Spaltung des N-Nitroso-N-(trans-γ-methylallyl)-harnstoffs und des N-Nitroso-N-(α-methylallyl)-äthylurethans

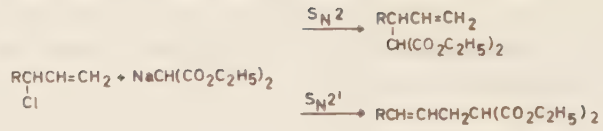
Beim Cyclopropylsystem und zum Teil beim Homoallylsystem lag das durch Isomerisierung entstandene Allylkation 2a = 17a als "freies" Carboniumion vor. Ist dieses freie Ion auch bei der alkalischen Spaltung der beiden isomeren Methylallylnitroso-harnstoffe zu erwarten?

Bevor ich auf die alkalische Spaltung der beiden Nitrosoverbindungen eingehe, möchte ich die Besonderheiten des Allylsystems bei Substitutionsreaktionen kurz diskutieren.

4.1. Substitutionsreaktionen der Allylhalogenide

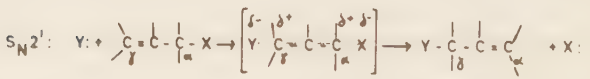
a) S_N2- und S_N2'-Substitution

Neben der normalen S_N2-Substitution, die am Allylsystem rascher erfolgt als am entsprechenden gesättigten System[45], gibt es einen S_N2'-Mechanismus. Kemper, Young und Winstein erhielten aus α-Methylallyl- und α-Äthylallylchloriden mit Natrium-malonester in Äthanol 10 - 20 % des γ-Allylderivats, das durch eine S_N2'-Substitution am γ-C-Atom entstanden ist[46]. Kinetische Studien zeigen, daß es sich um eine Reaktion zweiter Ordnung handelt.



Während primäre Allylhalogenide nur nach einem normalen S_N2-Substitutionsprozess reagieren, verläuft bei den isomeren sekundären Allylhalogeniden die Reaktion zum Teil nach dem S_N2'-Mechanismus[47]. Tertiäre Chloride vom Typ $R_2CClCH=CH_2$ werden durch nucleophile Agentien fast ausschließlich nach S_N2' substituiert[48].

Schema IX



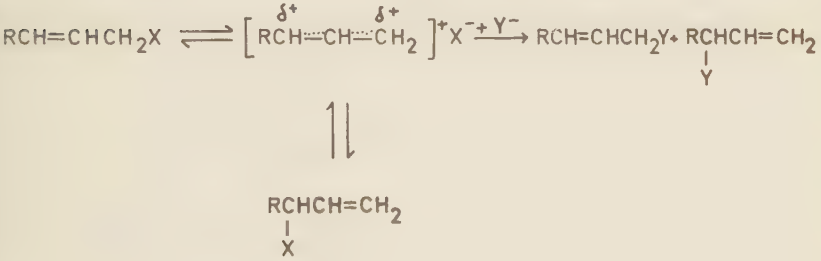
Der prozentuale Anteil an S_N2'-Substitutionsprodukten (Angriff am γ-Kohlenstoffatom) nimmt um so mehr zu, je stärker das α-Kohlenstoffatom von raumerfüllenden Gruppen abgeschirmt wird. Die Äthanolyse von α-tert. Butylallylchlorid ergibt ausschließlich γ-tert. Butylallyläthyläther[49].

b) S_N1-Substitution

Der unimolekulare Mechanismus von Substitution und Umlagerung

im Allylsystem ist vergleichbar mit dem gut untersuchten S_N1-Mechanismus der aliphatischen Reihe. Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt erfolgt die Heterolyse in ein Carboniumion und ein Anion, die zunächst als Ionenpaar vorliegen. Das mesomere Allylkation reagiert, sofern es unsymmetrisch substituiert ist, zu einem Isomerengemisch.

Schema X

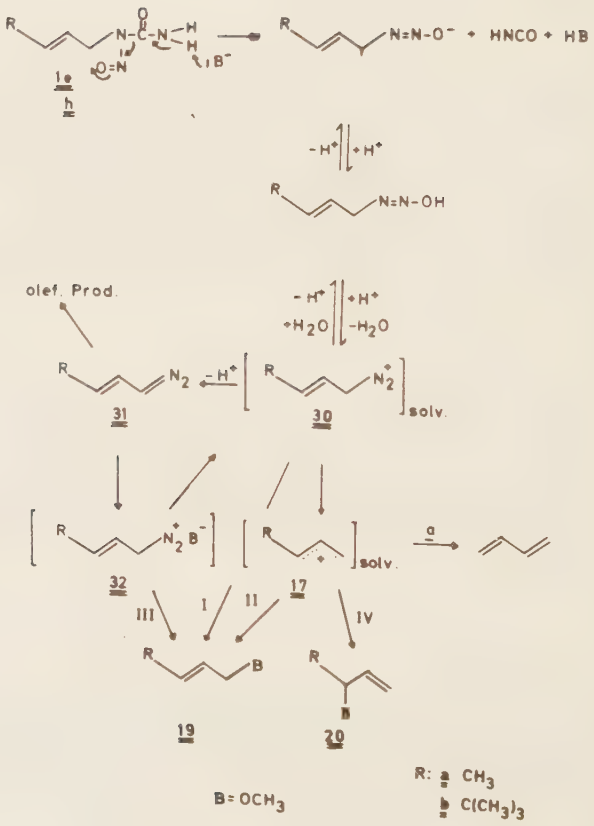


Sind X und Y verschieden, so erfolgt Substitution mit teilweiser Allylumlagerung. Sind sie gleich, so ergibt sich Isomerisierung. Auch die Rückkehr des Anions innerhalb des primär gebildeten Ionenpaars ("internal return") kann zur Isomerisierung führen.

4.2. Spaltung von N-Nitroso-N-(trans-γ-methylallyl)-harnstoffs in Methanol mit Methylat

Der Reaktionsmechanismus (Schema XI) ist bis zur Stufe des Diazoniumions bzw. der Diazoverbindung der gleiche wie unter 2.2. (Schema IV).

Schema XI



Die Reaktionsmöglichkeiten von 30a werden bei der Diskussion der Ergebnisse untersucht.

Die Reaktionsbedingungen waren die gleichen wie bei der alkalischen Spaltung von 1c und 1d. Die Methylatlösung (s.Kap. 2.3. und 2.4.) wurden vorgelegt. Die methanolische Nitrosoharnstofflösung wurde unter Rühren bei Zimmertemperatur zugetropft. Bei geringer Methylatkonzentration (Ansatz 11 und 12) blieb die Reaktionslösung gelb, während sie beim Zutropfen zu den konzentrierten Methylatlösungen sich nach rot verfärbte. Die rote Farbe verschwand während der Zersetzungsreaktion. Die Reaktionszeit betrug jeweils 18 Stunden. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 7.

Tabelle 7

Zugabe von N-Nitroso-N-(trans-γ-methylallyl)-harnstoff (2 mMol) in CH_3OH zu CH_3OH + $NaOCH_3$

Ansatz	Base	19a[c]	20a	19a/20a	Ausbeute[d]
11	[a] $NaHCO_3$	65.3	34.7	1.88	99
12	[a] Na_2CO_3	68.4	31.6	2.16	83
13	[b] $NaOCH_3$ 0.5n	73.0	27.0	2.70	77
14	$NaOCH_3$ 1.0n	73.7	26.3	2.80	75
15	$NaOCH_3$ 1.5n	74.3	25.7	2.90	70

a) Suspension von $NaHCO_3$ bzw. Na_2CO_3 in Methanol
b) Die Normalitätsangabe bezieht sich auf die Gesamtlösung, nach Zugabe der Nitrosoharnstofflösung
c) Alle unter den Spalten der Reaktionsprodukte aufgeführten Werte sind Relativausbeuten in %
d) Gesamtausbeute in %

Als Endprodukte der Zersetzung wurden die Äther 19a und 20a gefunden. Die Gesamtausbeute sinkt mit wachsender Methylatkonzentration. Man darf auch hier annehmen, daß das Gleichgewicht zwischen Diazoniumion 30a und Diazoverbindung 31a mit höherem p_H-Wert nach 31a verschoben wird. 31a kann unter N_2-Abspaltung zu leicht flüchtigen olefinischen Produkten weiterreagieren oder zu Methylpyrazol cyclisieren. Die Gesamtausbeute bei der Zersetzung in stark alkalischem Milieu, die 70 - 80 % beträgt, liegt hier weit höher als bei der entsprechenden Zersetzung von 1c. Dies mag an der größeren Stabilität der Diazoverbindung 31a liegen. Es ist bekannt, daß Vinyldiazomethanverbindungen stabil sind und sich unzersetzt destillieren lassen.

Das Verhältnis der gebildeten Endprodukte zeigt, daß 19a bevorzugt gebildet wird. Das Verhältnis für 19a/20a steigt mit zunehmender Methylatkonzentration von 1.83 auf 2.90. Diese Ergebnisse stimmen gut mit den von H.Hart und J.L.Brewbaker überein, die 1e mit 3n-Methylatlösung bei 25°C zersetzten und ein Verhältnis von 3.57 für 19a/20a erhielten[50]. Das Allylkation 17a kann nicht allein die Vorstufe der Endprodukte 19a und 20a sein. Dies zeigt das hohe Verhältnis von 19a/20a . Wäre 17a die alleinige Vorstufe, so sollte das Verhältnis 19a/20a 0.61 betragen. In schwach alkalischer Lösung (Ansatz 11 und 12) kann das solvatisierte Diazoniumion 30a durch Methylat direkt zu 19a substituiert werden, während zum anderen ein Teil unter N_2-Eliminierung in das solvatisierte Kation 17a zerfallen und zu den Äthern 19a und 20a reagieren sollte. Das hohe Verhältnis von 1.83 läßt darauf schließen, daß die Substitution des Stickstoffs in 30a dem Zerfall in das Kation 17a um den Faktor 3 vorgezogen wird.

Wenn mit steigender Methylatkonzentration (Ansatz 13 - 15) die Diazoverbindung bevorzugt gebildet wird, so sollte sie durch Protonierung mit Methanol das Ionenpaar 32a bilden. Dieses kann einmal unter Eliminierung von N_2 sofort zu 19a wei-

terreagieren, zum andern sollte es über das solvatisierte Diazoniumion 30a das solvatisierte Kation 17a bilden. Je stärker 31a gebildet wird, desto mehr sollte von 32a entstehen. Je größer nun die Methylatkonzentration wird, desto weniger kann 32a zu 30a solvatisiert werden. Infolgedessen wird die Isomerisierung zurückgedrängt. Der Anstieg des Verhältnisses 19a/20a mit zunehmender Methylatkonzentration bestätigt dies.

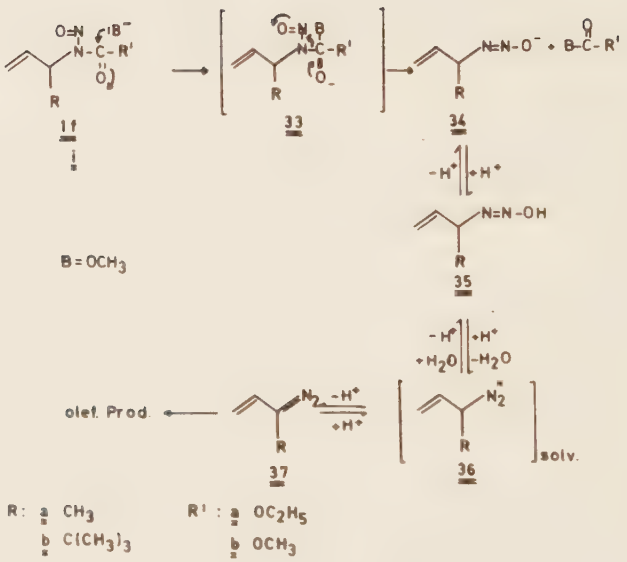
Zusammenfassung:

Das Allylkation 2a = 17a wird gebildet, ist aber nicht die alleinige Vorstufe für die Endprodukte 19a und 20a. Eine direkte Substitution des trans-Crotyldiazoniumions 30a durch Methylat bzw. die direkte Substitution aus dem Ionenpaar 32a zu 19a wird durch das hohe Verhältnis von 19a/20a wahrscheinlich gemacht.

4.3. Spaltung des N-Nitroso-N-(α-methylallyl)-äthylurethans in Methanol mit Methylat

Die Darstellung des reinen N-Nitroso-N-(α-methylallyl)-harnstoffs gelang nicht. Es ist bekannt, daß sich Diazoalkane aus Nitrosourethanen darstellen lassen[51)52)]. Bei der Zersetzung von Nitrosourethanen mit Kalium-t-butylat als Base wurden zahlreiche Diazotate isoliert[50)]. Daneben fand man die entsprechenden Kohlensäureester. Die Diazotate wurden mit Wasser zersetzt, und für die gebildeten Alkohole nimmt man ein Diazoalkan bzw. Carboniumion als Vorstufe an[53)]. Man darf annehmen, daß der Reaktionsmechanismus bis auf den ersten Reaktionsschritt dem der alkalischen Zersetzung der Nitrosoharnstoffe analog ist (Schema XII).

Schema XII



Der nucleophile Angriff des Methylatanions erfolgt am Carbonylkohlenstoff von 1f. Aus 33a entsteht durch Abspalten des Kohlensäureesters das Diazotation 34a. Die übrigen Reaktionsschritte bis zum Diazoniumion 36a bzw. Diazoverbindung 37a sind bei der alkalischen Spaltung der Nitrosoharnstoffe beschrieben worden. Die weiteren Reaktionen von 36a und 37a möchte ich im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Zersetzung diskutieren.

Die Reaktionsbedingungen und die Art der Zersetzung entsprechen denen unter 3.2. Die Reaktionszeit betrug jeweils 20 Stunden. Auch hier färbte sich beim Zutropfen der methanolischen Nitrosourethanlösung zur stark konzentrierten Methylatlösung (Ansatz 18-20) die Lösung rosa, ebenfalls bei Ansatz 17, doch war die Färbung hier sehr schwach. Die Ergebnisse der Zersetzung zeigt Tabelle 8.

Tabelle 8

Zugabe von N-Nitroso-N-(α-methylallyl)-äthylurethan (2.9 mMol) in CH_3OH zu CH_3OH + $NaOCH_3$

Ansatz	Base	19a[c]	18a	19a+18a	20a	19a/18a	19a+18a/20a	Ausbeute[d]
16	[a] $NaHCO_3$	24.8	4.6	29.4	70.6	5.4	0.42	62
17	[a] Na_2CO_3	24.8	4.2	29.0	71.0	5.9	0.41	58
18	[b] $NaOCH_3$ 0.5n	25.6	4.0	29.6	70.4	6.4	0.42	58
19	$NaOCH_3$ 1.0n	27.5	4.7	32.2	67.8	5.8	0.47	55
20	$NaOCH_3$ 1.5n	27.4	5.3	32.7	67.3	5.2	0.49	53

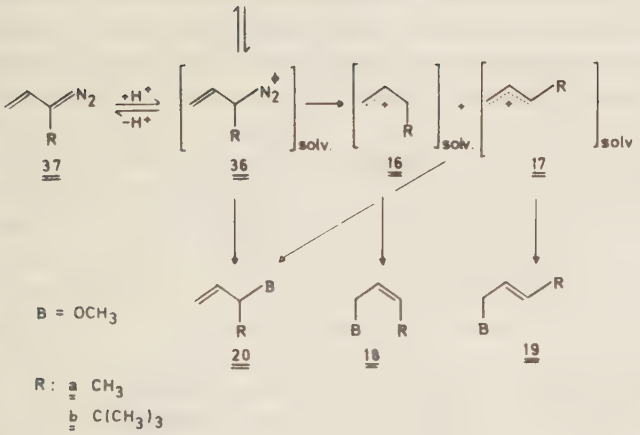
a) Suspension von $NaHCO_3$ bzw. Na_2CO_3 in Methanol
b) Die Normalitätsangabe bezieht sich auf die Gesamtlösung, nach Zugabe der Nitrosourethanlösung
c) Alle unter den Spalten der Reaktionsprodukte aufgeführten Werte sind Relativausbeuten in %
d) Gesamtausbeute in %

Die Endprodukte der Zersetzung sind trans-Crotylmethyläther 19a, cis-Crotylmethyläther 18a und α-Methylallylmethyläther 20a. Die Gesamtausbeute liegt mit 62 % für die Zersetzung im schwach alkalischen bis 53 % im stark alkalischen Milieu relativ niedrig. Die Ursache hierfür dürfte die Bildung von Butadien sein, das nicht in die Gesamtausbeute miteinbezogen wurde, da die quantitative gaschromatographische Erfassung schwierig war. Hart und Brewbaker erhielten bei der Zersetzung von 1f mit 3n-

Methylatlösung 26 % Butadien[50]. Die Abnahme der Ausbeute von Ansatz 16 zu 20 dürfte die gleiche Ursache haben wie bei der Zersetzung von 1e.

Das Verhältnis von 0.42 bis 0.49 für 19a+18a/20a stimmt gut mit den Ergebnissen von Hart und Brewbaker überein, die bei der Zersetzung von 1f mit 3n-Methylatlösung bei 25° ein Verhältnis von 0.48 für 19a/20a erhielten[50]. Der α-Methylallylmethyläther wird bevorzugt gebildet. Man kann auch hier wieder ausschließen, daß die Endprodukte nur über ein "freies" Allylkation gebildet wurden. Es entsteht mehr 20a als man aus dem Allylkation erwartet (Faktor ~ 1.3). Wäre aber der Reaktionsmechanismus für die Bildung der Endprodukte 19a, 20a und 18a aus der Zersetzung von 1f analog der Bildung der Endprodukte 19a und 20a aus der Zersetzung von 1e, so müßte das Verhältnis von 19a+18a/20a mit steigender Methylatkonzentration bei der Zersetzung von 1f abnehmen. Statt dessen nimmt es sehr schwach zu. Eine Isomerisierung von 20a zu 19a in Methylatlösungen, die den Konzentrationen der Ansätze 18 bis 20 entsprechen, ist auszuschließen, wie Blindversuche zeigten.
Wie ist dieses Verhalten zu erklären?

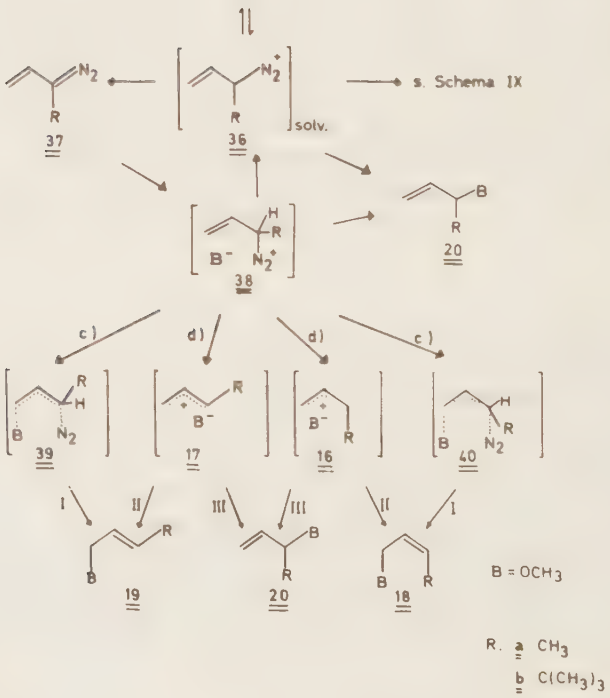
Schema XIII



Bei geringer Methylatkonzentration (Ansatz 16 und 17), bei der das Gleichgewicht zwischen 36a und 37a noch stark zu Gunsten von 36a verschoben ist, kann erstens die N_2-Gruppe aus 36a direkt zu 20a substituiert werden. Zweitens können durch N_2-Eliminierung aus 36a die Kationen 16a und 17a entstehen. 16a reagiert mit dem Methylatanion zu 18a und 20a, während aus 17a die Produkte 19a und 20a gebildet werden. Die Endprodukte 18a und 19a von Ansatz 16 und 17 sollten das Allylkation als Vorstufe haben. Das Verhältnis von 0.42 für 19a+18a/20a läßt vermuten, daß ein gewisser Teil von 20a direkt aus 36a gebildet wird.

Wird die Methylatkonzentration erhöht, so sollte man erwarten, daß die Isomerisierung zurückgedrängt wird. Das relative Anwachsen des Crotyläthers mit größerer Methylatkonzentration steht aber im Widerspruch dazu. Als eine mögliche Erklärung dieser Tatsache bietet sich die Beteiligung einer S_N2'-Substitution an (Schema XIV).

Schema XIV



Durch Protonierung von 37a mit Methanol entsteht das Ionenpaar 38a. 38a kann einmal über Weg d) zu den Allylkationen 16a und 17a durch N_2-Eliminierung reagieren. Die Bildung des stabileren Kation 17a sollte begünstigt sein. 16a und 17a bilden durch Substitution mit Methylat die Endprodukte 19a, 20a und 18a. Zum anderen könnten über Weg c) durch den nucleophilen Angriff des Methylations am γ-C-Atom über die Übergangszustände 39a und 40a die Crotyläther 19a und 18a gebildet werden. Die S_N2'-Substitution ist eine Reaktion zweiter Ordnung, d.h. die Konzentration der Endprodukte ist von der Konzentration des Diazoniumions und des Methylations abhängig. Mit Erhöhung der Methylatkonzentration sollte deshalb die Bildung der Crotyläther zunehmen. Diese Erklärung stimmt mit den Ergebnissen überein. Der Anstieg des Verhältnisses von 19a+18a/20a ist aber sehr schwach. Wegen der geringen Aktivierungsenergie der Reaktionen mit Diazoniumionen wird die Bezeichnung S_N2- bzw. S_N2'-Substitution im vollen Sinne nicht anwendbar sein. Die Reaktionen sind immer im Sinne eines gleitenden Überganges zwischen dem S_N2- und S_N1-Grenzfall zu verstehen.

Das Verhältnis von trans-Crotylmethyläther zu cis-Crotylmethyläther ist für alle Zersetzungen konstant. Die Bildung von 19a und 18a kann zu einem kleinen Teil nach dem eben geschilderten S_N2'-Mechanismus erfolgt sein, aber wohl hauptsächlich über die Kationen 17a und 16a.

Ich fasse die oben beschriebenen Ergebnisse für die alkalische Spaltung von 1f zusammen:
Das Allylkation 17a bzw. 16a ist auch hier nicht die alleinige Vorstufe für die Endprodukte 18a, 19a und 20a. Es besteht die Möglichkeit, daß das α-Methylallyldiazoniumion 36a nach einem S_N2- und S_N2'-Mechanismus durch Methylat substituiert wird.

5. Das Allylkation 2b = 17b aus dem trans-2-tert. Butylcyclopropylkation

Wir haben bei der Zersetzung von 1f gesehen, daß der Angriff des Methylations bzw. des Lösungsmittelmoleküls CH_3OH wahrscheinlich auch am γ-C-Atom des α-Methyldiazoniumions erfolgt und so durch S_N2'-Substitution ein Teil des Crotylmethyläthers gebildet wird. Ersetzt man die Methylgruppe in 3ba durch einen Substituenten, der durch seine Größe das α-C-Atom wirkungsvoller abschirmt, so sollte durch die sterische Hinderung die S_N2-Substitution zurückgedrängt werden und die S_N2'-Substitution zunehmen. Als geeigneter Substituent bietet sich die stark raumfüllende tert. Butylgruppe an.

Im folgenden soll nun untersucht werden, welchen Einfluß die tert. Butylgruppe auf die alkalischen Zersetzungsreaktionen des N-Nitroso-N-(trans-2-tert.butylcyclopropyl)-harnstoffs, des N-Nitroso-N-(trans-γ-tert.butylallyl)-harnstoffs und des N-Nitroso-N-(α-tert.butylallyl)-methylurethans nimmt. In welchem Maße entsteht bei diesem Allylsystem das Allylkation und läßt sich die S_N2'-Substitution nachweisen?

Um ein Maß für die S_N1-Substitution, für die Reaktion über ein "freies" Allylkation bei dem tert. butylsubstituierten Allylsystem zu erhalten, ist es notwendig, dieses "freie" Kation wie bei dem entsprechenden Methylsystem aus dem N-Nitro N-(2-tert.Butylcyclopropyl)-harnstoff durch alkalische Zersetzung darzustellen. Aus dem Nitrosoharnstoff 1g sollte durch Methylatzersetzung nach dem im Kap. 2.2. beschriebenen Mechanismus das Diazoniumion 9b entstehen (s.Schema IV). Die Reaktionsmöglichkeiten des trans-2-tert.Butylcyclopropyldiazoniumions 9b entsprechen denen des trans-2-Methylcyclopropyldiazoniums 9a (s.Schema V) und sind in Kap. 2.2. beschrieben. Man darf also die entsprechenden Zersetzungsprodukte tert. Butylallen 12b, die γ-tert. Butylallylmethyläther (cis und trans) 18b und 19b, den α-tert. Butylallylmethyläther 20b und die Cyclopropyläther 14b und 15b erwarten.

3.1. Das Allylkation 2b = 17b bei der alkalischen Spaltung des N-Nitroso-N-(trans-2-tert.butylcyclopropyl)-harnstoffs in Methanol mit Methylat

Die Reaktionsbedingungen waren die gleichen wie bei der alkalischen Spaltung von 1c. Die Methylatlösungen (s.Kap. 2.3. und 2.4.) wurden vorgelegt und die methanolische Nitrosoharnstofflösung wurde unter Rühren bei Zimmertemperatur zugetropft. Die Lösung blieb beim Zutropfen und nach der Reaktion farblos. Die Reaktionszeit betrug jeweils 17 Stunden. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 9.

Tabelle 9

Zugabe von N-Nitroso-N-(trans-2-tert. butylcyclopropyl)-harnstoff (1.0 mMol) in CH_3OH zu CH_3OH + $NaOCH_3$

Ansatz	Base	19b[c]	20b	42	14b	12b	19b/20b	Ausbeute[d]
21	[a] $NaHCO_3$	56.4	35.8	7.8	--	--	1.57	100
22	[a] Na_2CO_3	53.3	38.0	6.9	--	1.8	1.40	86
23	[b] $NaOCH_3$ 0.5n	5.2	3.8	0.7	3.1	87.2	1.38	50
24	$NaOCH_3$ 1.0n	6.5	4.5	0.9	3.2	84.9	1.44	52
25	$NaOCH_3$ 1.5n	8.3	5.7	1.3	3.1	81.6	1.46	59

a) Suspension von $NaHCO_3$ bzw. Na_2CO_3 in Methanol
b) Die Normalitätsangabe bezieht sich auf die Gesamtlösung, nach Zugabe der Nitrosoharnstofflösung
c) Alle unter den Spalten der Reaktionsprodukte aufgeführten Werte sind Relativausbeuten in %
d) Gesamtausbeute in %

Die Ausbeute liegt für die schwach alkalische Zersetzung (Ansatz 21 und 22) mit 100 bzw. 86 % sehr hoch. Sie fällt da-

gegen bei der stark alkalischen Zersetzung (Ansatz 23-25) bis auf 50 % ab. Eine Erklärung kann ich dafür nicht geben. Das leicht flüchtige tert. Butylallen 12b wird vielleicht in der Ausbeute nicht voll erfaßt. Für die Auswertung der Ergebnisse ist dies nicht wichtig, da das Interesse bei den Äthern liegt. Man sieht deutlich, daß im schwach alkalischen Bereich kein 12b entsteht, bzw. im Ansatz 22, bei dem die Methylatkonzentration nur schwach erhöht ist, die Ausbeute mit 1.8 % sehr niedrig liegt. Das Gleichgewicht zwischen 9b und 10b (Schema V) liegt auch hier bei sehr niedrigem p_H-Wert fast ganz auf der Seite von 9b. Die Methylatkonzentration reicht nicht aus, um 9b zu deprotonieren, um dadurch 10b zu erhalten, aus dem durch N_2-Abspaltung das Allen 12b entstehen kann. Bei hohem p_H-Wert (Ansatz 23-25) entsteht 12b mit 82 - 87 %. Das Gleichgewicht zwischen 9b und 10b hat sich zu Gunsten von 10b verschoben, so daß 12b das Hauptprodukt wird.

Als weitere Reaktionsprodukte wurden bei der schwach alkalischen Zersetzung trans-γ-tert. Butylallylmethyläther 19b, α-tert. Butylallylmethyläther 20b und 4-Methoxy-3.4-dimethylpenten-1 42 gefunden, bei hoher Alkalikonzentration tritt auch trans-2-tert. Butylcyclopropylmethyläther 14b auf. Über welche Zwischenstufe 14b entstanden ist, ist hier nicht zu entscheiden. Die Ausbeute an 14b beträgt 20 - 30 % der ringgeöffneten Äther 19b, 20b und 42. Die Tendenz zur Ringöffnung ist also stärker als die Substitution zum Cyclopropyläther. Daß bei niedrigem p_H-Wert (Ansatz 21 und 22) kein Cyclopropyläther gebildet wird, ist verständlich, denn die geringe Methylkonzentration reicht nicht aus, um das sehr instabile Cyclopropylkation 11b abzufangen. 11b stabilisiert sich durch Isomerisierung in das energieärmere Allylkation 17b.

Um die Prozentzahlen der Äther, die aus dem Allylkation hervorgehen, besser vergleichen zu können, habe ich sie noch einmal in Tabelle 10 zusammengefaßt. Die Relativausbeuten sind nur auf 19b, 20b und 4-Methoxy-3.4-dimethylpenten-1 42 bezogen

Tabelle 10

Relative Anteile der Allylsubstitutionsprodukte aus Tabelle 9

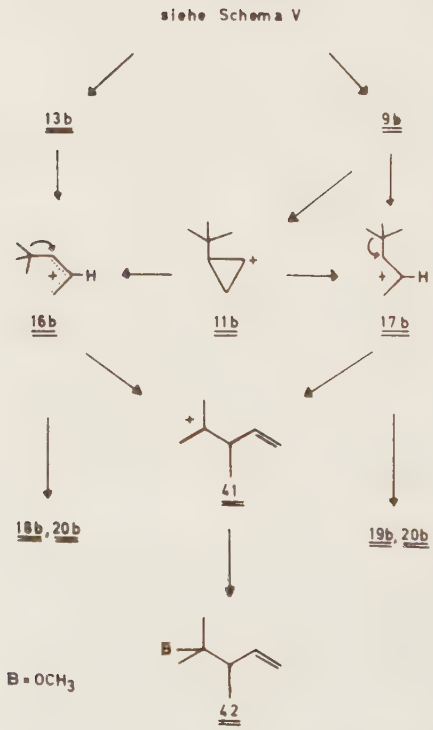
Ansatz	19b	20b	42	$\frac{19b}{20b}$
21	56.4	35.8	7.8	1.57
22	54.3	38.7	7.0	1.40
23	53.9	39.2	6.9	1.38
24	54.3	37.8	7.9	1.44
25	54.2	37.2	8.6	1.46

Die Allyläther 19b und 20b bilden in den Ansätzen 21 bis 25 den Hauptanteil der entstandenen Äther. Sie können, wie Schema V zeigt, nur aus dem "freien" Allylkation 17b entstanden sein. Das Auftreten von 16b ist unwahrscheinlich, denn es wurde kein cis-γ-tert. Butylallylmethyläther 18b gefunden. In einer S_N1-Reaktion wird 17b zu 19b und 20b substituiert. Das Hauptprodukt dieser Substitution ist 19b, das mit etwa 54 % entsteht, während 20b mit etwa 38 % gebildet wird. 19b ist um den Faktor 1.45 bevorzugt entstanden. Der induktive Effekt der tert. Butylgruppe ist größer als der der Methylgruppe. Es sollte also der Wert 0.61, der für das Verhältnis 19a/20a gebildet wurde, bei der Substitution von 17b unterschritten werden. Die Ergebnisse aus Tabelle 10 zeigen, daß dies nicht zutrifft. Die sterische Hinderung überwiegt den elektronischen Effekt der tert. Butylgruppe. Das α-C-Atom ist von ihr so stark abgeschirmt, daß der Angriff des Methylations am γ-C-Atom um den Faktor 1.45 begünstigt wird.

Man sieht aus Tabelle 10, daß die Bildung von 19b und 20b von der Methylatkonzentration unabhängig ist. Das Verhältnis von 19b/20b bleibt für die Ansätze 22-25 konstant. Nur das Verhältnis von 1.57 für Ansatz 21 weicht etwas ab. Die Konstanz von 19b/20b bei wechselnder Methylatkonzentration ist vernünftig, da eine S_N1-Substitution von der Basenkonzentration unabhängig ist. 17b sollte also die Vorstufe für 20b und 19b sein.

Völlig unerwartet ist neben den Allyläthern das Umlagerungsprodukt 42 entstanden. Seine Bildung möchte ich an Hand von Schema XV erklären.

Schema XV



42 kann nur aus dem Kation 41 hervorgehen und 41 sollte nur aus 16b bzw. 17b durch eine Methylwanderung von der tert. Butylgruppe zum α-C-Atom des Allylkations gebildet werden. Aus dem mesomeriestabilisierten Allylkation 17b ist ein tertiäres Carboniumion 41 entstanden. Dies kann nur geschehen, wenn 41 energieärmer ist als 17b.

Wenn 42 aus 41 in einer S_N1-Reaktion gebildet wird, so sollte das Entstehen von 42 von der Methylatkonzentration unabhängig sein. Die Ergebnisse zeigen dies. Wie man aus Tabelle 10 ersieht, bewegt sich der Anteil von 42 zwischen 6.9 und 8.6 %. Es ist mit steigender Methylatkonzentration kein Gang festzustellen.

Zusammenfassung:

Das Allylkation 2b = 17b entsteht bei der alkalischen Spaltung von 1g. Etwa 8 % des Allylkations lagern sich durch Methylgruppenwanderung von der tert. Butylgruppe zum α-C-Atom des Allylkations in das tertiäre Carboniumion 41 um.

5.2. Vergleich der alkalischen Spaltung von N-Nitroso-N-(trans-2-methylcyclopropyl)-harnstoff und N-Nitroso-N-(trans-2-tert. butylcyclopropyl)-harnstoff

Bei der Zersetzung von 1g sind keine cis-Äther, weder 18b noch 19b, entstanden, während sie bei der 1c-Zersetzung in geringer Menge auftraten. Der größere Raumbedarf der tert. Butylgruppe erklärt dies zwanglos.

Bei Methylsubstitution ist der Anteil der Cyclopropyläther 14a und 15a etwa gleich dem der Allylprodukte 19a und 20a, während beim tert. Butylsystem die Allylderivate überwiegen. Die Isomerisierungstendenz von 11 zu 17b ist stärker als zu 17a.

Das Verhältnis von 19/20 liegt beim tert. Butylsystem um den

Faktor 2.4. höher als beim Methylsystem. Darüber habe ich im Kap. 5.1. berichtet.

Bei der Zersetzung von 1g wird durch Methylgruppenwanderung von der tert. Butylgruppe zum α-C-Atom des Allylkations ein tertiäres Kation gebildet. Beim Methylsystem kann eine analoge 1,2-Hydridverschiebung nicht auftreten, da hierbei ein primäres Kation entstehen würde.

6. Das Allylkation 2b = 17b bei der alkalischen Spaltung des N-Nitroso-N-(trans-γ-tert.butylallyl)-harnstoffs und des N-Nitroso-N-(α-tert.butylallyl)-methylurethans

Das Entstehen von 42 bei der Zersetzung von 1g bietet sich als ein Maß für das Auftreten eines "freien" Allylkations 17b an, da ich mir die Bildung von 42 nur über 41 erklären kann, und da sich 41 wiederum nur aus dem Allylkation 17b oder 16b bilden sollte. Wenn bei den Zersetzungsreaktionen von 1h und 1i 17b als Zwischenstufe auftritt, so sollte auch 42 gebildet werden.

6.1. Die alkalische Spaltung von N-Nitroso-N-(trans-γ-tert.butylallyl)-harnstoff in Methanol mit Methylat

Die Reaktionsbedingungen waren die gleichen wie bei der alkalischen Spaltung von 1g. Die Methylatlösungen wurden vorgelegt und die methanolische Nitrosoharnstofflösung wurde unter Rühren bei Zimmertemperatur zugetropft. Bei geringer Methylatkonzentration (Ansatz 26) blieb die Reaktionslösung farblos, während sie sich beim Zutropfen zu den konzentrierten Methylatlösungen (Ansatz 27-30) nach rosa verfärbte. Die rote Farbe verschwand nach der Reaktion. Die Reaktionszeit betrug 17 Stunden. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 11.

Tabelle 11

Zugabe von N-Nitroso-N-(trans-γ-tert.butylallyl)-harnstoff (1 mMol) in CH_3OH zu CH_3OH + $NaOCH_3$

Ansatz	Base	19b	20b	42	19b/20b	Ausbeute[d]
26	[a] $NaHCO_3$	81.2	17.8	1.0	4.55	85
27	[a] Na_2CO_3	81.7	17.4	0.9	4.70	84
28	[b] $NaOCH_3$ 0.5n	82.6	16.7	0.7	4.95	76
29	$NaOCH_3$ 1.0n	83.7	15.8	0.5	5.30	74
30	$NaOCH_3$ 1.5n	84.4	15.2	0.4	5.56	63

a) Suspension von $NaHCO_3$ bzw. Na_2CO_3 in Methanol
b) Die Normalitätsangabe bezieht sich auf die Gesamtlösung, nach Zugabe der Nitrosoharnstofflösung
c) Alle unter den Spalten der Reaktionsprodukte aufgeführten Werte sind Relativausbeuten in %
d) Gesamtausbeute in %

Wie erwartet werden die Äther 19b und 20b gebildet. Die Tatsache, daß 42 entstanden ist, zeigt, daß das Allylkation 17b als Zwischenstufe auftritt. Die Gesamtausbeute liegt zwischen 85 und 63 %. Die Gründe für die stetige Abnahme mit steigender Methylatkonzentration werden die entsprechenden sein wie ich sie bei der Zersetzung von 1d im Kap. 3.2. beschrieben habe.

Die Bildungsmöglichkeiten für 19b sind die gleichen wie für 19a bei der alkalischen Zersetzung von 1d (s.Schema XI). Primär wird aus 1h das Diazoniumion 30b entstehen, das in einem p_H-abhängigen Gleichgewicht mit 31b steht. 30b kann einmal direkt durch Methylat in einer S_N2-Reaktion zu 19b substituiert werden (Weg I), zum anderen kann 30b in das solvatisierte Allyl-

kation 17b zerfallen, das in einer S_N1-Reaktion zu 19b substituiert wird (Weg II). Bei zunehmender Methylatkonzentration wird das Gleichgewicht zwischen 30b und 31b stärker zu 31b verschoben, so daß mit zunehmendem p_H-Wert die Bildung des Ionenpaares 32b begünstigt ist. Aus 32b kann durch direkte Substitution 19b entstehen (Weg III). 20b sollte nur aus 17b in einer S_N1-Reaktion entstanden sein (Weg IV).

Das Verhältnis von 19b/20b zeigt, daß 19b etwa um den Faktor 5 bevorzugt gebildet wird. Sollten die Äther 19b und 20b aus 17b hervorgegangen sein, so müßte das Verhältnis für 19b/20b etwa 1.45 betragen. Außerdem sollte 42 dann in etwa 8 % entstehen. Dies ist nicht der Fall. Mit steigender Methylatkonzentration steigt das Verhältnis kontinuierlich von 4.55 nach 5.56 an, d.h. die Ausbeute an 19b nimmt zu, bzw. der α -Äther 20b nimmt ab. Der Anteil von 42 ist mit 1.0 bis 0.4 % sehr gering, so daß nur sehr wenig der Äther 19b und 20b über 17b entstanden sein kann. Das hohe und mit steigendem p_H-Wert zunehmende Verhältnis von 19b/20b läßt darauf schließen, daß 19b zu einem großen Teil aus 30b und 32b (Weg I+III) durch eine S_N2-Substitution gebildet worden ist.

Formal kann man nun mit Hilfe der Ausbeute an 42 den S_N2- bzw. S_N1-Anteil der Reaktion berechnen. Ich möchte dies am Beispiel des Ansatzes 26 tun:
Für die Berechnung sind die Mittelwerte der relativen Ausbeuten von 19b, 20b und 42 aus der Zersetzung von 1g notwendig. Sie betragen (s.Tab. 10):

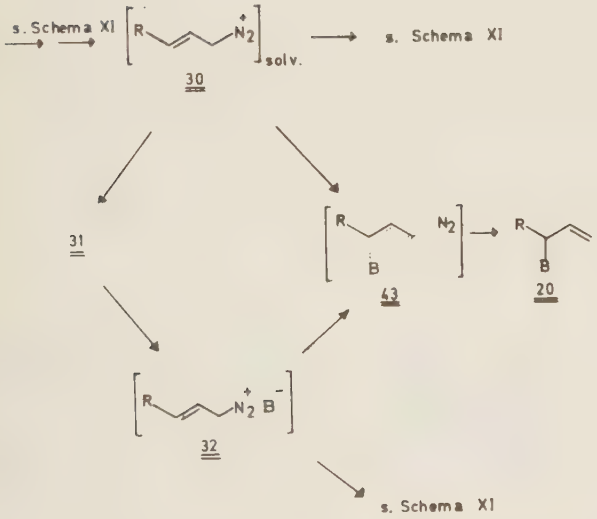
$\underline{19b}_{Mittel}$: 54.6 %; $\underline{20b}_{Mittel}$: 37.7 %; $\underline{42}_{Mittel}$: 7.6 %

Das Verhältnis von $\underline{42}_{Mittel}/\underline{20b}_{Mittel}$ aus der Zersetzung 1g muß dem S_N1-Anteil der Zersetzung 1h entsprechen.

$$\frac{7.6\ \%}{37.7\ \%} = \frac{1.0\ \%}{X} \qquad X = 5\ \%$$

5 % der 17.8 % 20b (Tabelle 11,Ansatz 26) sollten demnach über Weg IV, über 17b (Schema XI) entstanden sein. Die restlichen 12.8 % von 20b sollten einem anderen Reaktionsweg entstammen. Ich kann mir die Bildung nur über einen S_N2'-Mechanismus erklären (s.Schema XVI):

Schema XVI



R: a CH_3
b $C(CH_3)_3$ B = OCH_3

Das Diazoniumion 30b und das Ionenpaar 32b kann durch Methylat am γ-C-Atom angegriffen werden und den Übergangszustand 43 bilden, woraus 20b unter Stickstoffabspaltung entsteht.

Analog läßt sich der S_N2- und S_N1-Reaktionsanteil für 19b berechnen:

$$\frac{7.6\ \%}{54.6\ \%} = \frac{1.0\ \%}{X} \qquad X = 7\ \%$$

7 % der 81.2 % 19b (Tabelle 11, Ansatz 26) sollten über Weg II aus 17b entstanden sein. Die restlichen 74.2 % von 19b sollten über 32b und 30b (Weg I und III) gebildet worden sein.

Die Beteiligung der einzelnen Substitutionsmechanismen an der Bildung von 19b und 20b ist in Tabelle 12 zusammengefaßt:

Tabelle 12

Substitutionsbeteiligung an der Bildung von 19b und 20b, bezogen auf die Relativausbeuten in Tab. 11

Ansatz	19b		20b		Bildung des "freien" Allylkations 17b
	S_N2 (I+III)[a]	S_N1 (II)	S_N1 (IV)	S_N2' (Schema XVI)	
26	74[c]	7	5	13	13[d]
27	75	7	4	13	12
28	78	5	3	13	8
29	80	4	3	13	7
30	82	3	2	13	5

a) Die römischen Ziffern in den Klammern beziehen sich auf die Reaktionswege in Schema XI

b) Alle die unter den Spalten der Äther 19b und 20b aufgeführten Werte sind Relativwerte in % und geben die relative Beteiligung an der Gesamtreaktion an

d) Relative prozentuale Beteiligung an der Gesamtreaktion

Wenn wir das Umlagerungsprodukt 42 als "inneren Standard" für das Auftreten des "freien" Allylkations 17b betrachten können, so laufen 13 % der Gesamtreaktion bei niedriger Methylatkonzentration (Ansatz 26) über das "freie" Allylkation 17b ab. 12 % werden zu den Allyläthern 19b und 20b substituiert und 1 % lagert sich in das tertiäre Kation 41 um, das zu 42 substituiert wird. Die S_N2-Substitution mit 74 % liegt sehr hoch. Der Hauptanteil der Reaktion sollte also in der Substitution des Diazoniumions 30b und des Ionenpaares 32b durch Methanol bzw. Methylat liegen. Unerwartet ist die S_N2'-Beteiligung an der Bildung von 20b. Sie liegt mit 13 % relativ hoch, obwohl das γ-C-Atom von 30b und 32b durch die tert. Butylgruppe schwer zugänglich ist. Mit steigender Methylatkonzentration wird der Anteil der S_N2-Substitution größer. Er steigt bis auf etwa 82 %, während der S_N1-Anteil, d.h. das Auftreten eines "freien" Allylkations, bis auf etwa 5 % zurückgeht. Das ist vernünftig. Das Diazoniumion wird auf Kosten der Bildung des Allylkations direkt substituiert.

Zusammenfassung:

Das "freie" Allylkation 17b tritt bei der Zersetzung von 1h in etwa 13 - 5 %auf, wie aus der Bildung von 42 hervorgeht. Die Hauptreaktion ist offenbar die S_N2-Substitution des Diazoniumions 30b und 32b zu 19b. Eine S_N2'-Beteiligung an der Bildung von 20b ist wahrscheinlich.

6.2. Vergleich der alkalischen Spaltung von N-Nitroso-N-(trans-γ-methylallyl)-harnstoff und N-Nitroso-N-(trans-γ-tert.butylallyl)-harnstoff

Durch die Bildung von 42 bei der Zersetzung von 1b ist es möglich, formal die relative Beteiligung verschiedener Substitu-

tionsmechanismen zu berechnen. Bei der Zersetzung von 1e ist dies nicht möglich, doch kann auch hier 20a nicht nur über 17a (Schema XI,Weg IV), sondern auch über eine S_N2'-Substitution gebildet werden (Schema XVI). Letztere sollte bei der Bildung von 20a noch wahrscheinlicher sein als bei 20b, da der Raumbedarf der Methylgruppe geringer ist und so das γ-C-Atom weniger abgeschirmt ist als im tert. Butylsystem. Die Basenabhängigkeit ist im Methylsystem stärker ausgeprägt als im tert. Butylsystem. Im Methylsystem steigt das Verhältnis für 19a/20a von 1.9 bis 2.9, während das Verhältnis 19b/20b bei der Zersetzung von 1b von 4.6 bis 5.6 steigt. Das unterschiedliche Verhältnis von 19/20 wird einmal von der unterschiedlichen Reaktivität von 17a und 17b herrühren, zum anderen eventuell von der ungleichen Beteiligung der S_N2'-Substitution an der Bildung von 20.

6.3. Spaltung des N-Nitroso-N-(α-tert.butylallyl)-methylurethans in Methanol mit Methylat

Das Nitrosourethan 1i konnte nicht rein dargestellt werden. Die Reaktion des Urethans mit N_2O_4 und NaOAc in Äther dauerte 12 Stunden, während sie beim Nitrosourethan 1f nach etwa 15 min beendet ist. 1i wurde in etwa 36 %iger Ausbeute erhalten. Die schwache Reaktionsfähigkeit des Urethans ist wohl auf sterische Hinderung durch die tert. Butylgruppe zurückzuführen. Das Gemisch Urethan-Nitrosourethan wurde zur Reaktion eingesetzt. Die Methylatlösungen wurden vorgelegt und die methanolische Nitrosourethanlösung unter Rühren bei Zimmertemperatur zugetropft. Die Reaktionszeit betrug mit Ausnahme von Ansatz 31 (96 Std.) 17 Stunden. In allen fünf Ansätzen (Ansatz 31-35) trat sofort beim Zutropfen von 1i eine rötlich gelbe Farbe auf, die am Ende der Reaktion braunrot war. Die rotbraune Farbe blieb nach dem Ausschütteln mit Pentan in der methanolischen Lösung. Die Ergebnisse der Zersetzung zeigt Tabelle 13.

Tabelle 13

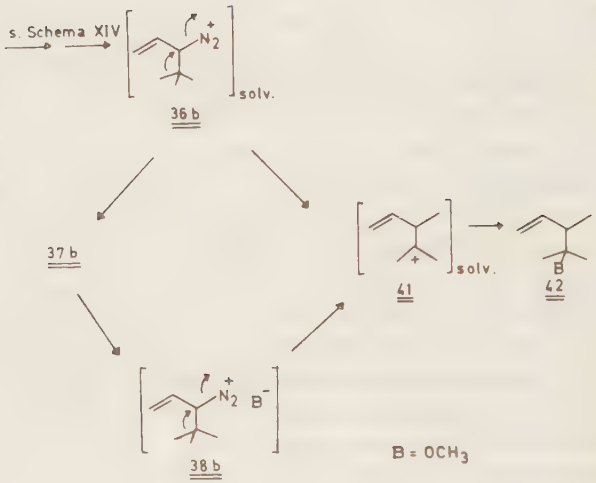
Zugabe von N-Nitroso-N-(α-tert.butylallyl)-methylurethan (etwa 0.6 mMol) in CH_3OH zu CH_3OH + $NaOCH_3$

Ansatz	Base	19b[c]	18b	20b	42	18b+19b	18b+19b / 20b	Ausbeute[d]
31	[a] $NaHCO_3$	62.0	2.1	28.4	7.5	64.1	2.25	49
32	[a] Na_2CO_3	61.9	1.4	33.0	3.7	63.3	1.94	50
33	[b] $NaOCH_3$ 0.5n	62.0	1.2	34.1	2.7	63.2	1.85	45
34	$NaOCH_3$ 1.0n	63.8	1.0	33.2	2.0	64.8	1.95	50
35	$NaOCH_3$ 1.5n	63.2	0.8	34.6	1.4	64.0	1.85	45

a) Suspension von $NaHCO_3$ und Na_2CO_3 in Methanol
b) Die Normalitätsangabe bezieht sich auf die Gesamtlösung, nach Zugabe der Nitrosourethanlösung
c) Alle unter den Spalten der Reaktionsprodukte aufgeführten Werte sind Relativausbeuten in %
d) Gesamtausbeute in %

Die aus dem Schema XIII zu erwartenden Äther 18b, 19b und 20b sind entstanden. Ferner fand ich 42, wie bei den Zersetzungen von 1g und 1h. Die Gesamtausbeute liegt mit 45 bis 50 % niedrig. Die Bildung von 42 konnte auch bei dieser Zersetzung auf das "freie" Allylkation 17b als Zwischenstufe hinweisen. Ob aber 42 nur aus 17b entstanden ist, läßt sich bei dem α-tert. Butylallylsystem nicht so leicht entscheiden wie bei der Zersetzung von 1g oder 1h. Es gibt hier mehrere Möglichkeiten für die Entstehung von 42. Eine Möglichkeit habe ich in Schema XV diskutiert: Bildung von 41 aus 16b oder 17b und Reaktion zu 42. Eine zweite Möglichkeit zeigt Schema XVII:

Schema XVII



41 kann aus dem solvatisierten Diazoniumion 36b oder aus dem Ionenpaar 38b durch Methylgruppenwanderung vom tert. zum sekundären Kohlenstoff gebildet werden. 41 wird in einer S_N1-Reaktion zu 42 substituiert. 42 könnte auch durch eine Synchronreaktion gebildet worden sein. Mit dem Angriff des Methylations am tertiären C-Atom in 36b oder 38b wandert die Methylgruppe synchron zum sekundären C-Atom, wobei sich gleichzeitig die C-N-Bindung lockert. Die Bildungsmöglichkeit für 42 ist also sehr komplex, und es läßt sich nicht entscheiden, welcher Reaktionsweg bevorzugt wird. Man erkennt deutlich eine Basenabhängigkeit für die Bildung von 42. Mit steigender Methylat-

konzentration nimmt 42 von 7.5 auf 1.4 % ab. Diese Basenabhängigkeit kann darauf beruhen, daß 42 über ein "freies" Allylkation 17b oder 16b entstanden ist. Denn je größer die Methylatkonzentration wird, umso mehr 36b oder 38b sollte in einer S_N2- oder S_N2'-Reaktion substituiert werden. Ebenso kann die Bildung von 18b auf die Beteiligung eines Allylkations hindeuten. Der cis-Äther 18b (s.Schema XIV) kann aus dem Ionenpaar 38b bzw. Diazoniumion 36b über Weg d) und 16b entstanden sein. Eine Beteiligung von 40b ist aber auch nicht ausgeschlossen.

Das Verhältnis von 2.25 bis 1.85 für 19b+18b/20b läßt eine nur schwache Basenabhängigkeit erkennen. Der Wert für Ansatz 31 fällt etwas heraus, für alle anderen Ansätze liegt er etwa bei 1.9. Wir haben bei der Zersetzung von 1g gesehen, daß das Verhältnis für 19b/20b bei 1.45 lag. Beim Vergleich beider Verhältnisse erkennt man, daß 19b+18b in einem größeren Maße entstehen als über ein Allylkation zu erwarten ist. Diese Tatsache läßt sich über einen S_N2'-Mechanismus verstehen (s.Schema XIV). Das Lösungsmittel bzw. das Methylation greift am γ-C-Atom von 36b bzw. 38b nucleophil an. Es sollten die Übergangszustände 39b und 40b gebildet werden, woraus 19b und 18b entstehen können. Daß mit steigender Methylatkonzentration eine S_N2'-Substitution begünstigt wird, ist nicht zu erkennen. Die verhältnismäßig geringe Ausbeute von 20b wird man der sterischen Hinderung der tert. Butylgruppe zuschreiben. Das α-C-Atom wird durch sie so stark abgeschirmt, daß eine S_N2-Substitution sehr stark erschwert und die S_N2'-Substitution begünstigt wird.

Da der Reaktionsweg zur Bildung von 42 nicht so klar zu bestimmen ist wie bei der Zersetzung von 1h, läßt sich auch die Beteiligung verschiedener Substitutionsmechanismen nur mit Einschränkungen formal berechnen. Mit der Annahme, daß 42 nur aus 17b und 16b über 41 entstanden ist, ergeben sich folgende Werte (Berechnung analog Kap. 6.1.):

Tabelle 14

Substitutionsbeteiligung an der Bildung von 19b+18b und 20b, bezogen auf die Relativausbeuten in Tabelle 13

	18b+19b		20b	
Ansatz	S_N2' (I)[a]	S_N1 (II)	S_N1 (III)	S_N2 (IV)
31	(10[c]	54	37	-9)
32	36	27	18	15
33	44	19	13	21
34	51	14	10	23
35	54	10	7	28

a) Die römischen Ziffern in den Klammern beziehen sich auf die Reaktionswege in Schema XIV

c) Alle die unter den Spalten der Äther 18b+19b und 20b aufgeführten Werte sind Relativwerte in % und geben die relative Beteiligung an der Gesamtreaktion an

Man sieht bei der Zersetzungsreaktion mit $NaHCO_3$ als Base (Ansatz 31), daß zur Bildung von 20b eine S_N2-Substitution nicht beteiligt sein kann (wenn man annimmt, daß 42 nur aus 17b entstanden ist). Aus dem negativen Wert von -9 % muß man folgern, daß die gebildeten 7.5 % von 42 (Tabelle 13) nicht nur durch Umlagerung aus 17b und 16b entstanden, sondern wahrscheinlich auch zu einem Teil aus 36b und 38b (Schema XVII) hervorgegangen sind.

Man erkennt deutlich aus Tabelle 14, daß die S_N2- und die S_N2'-Beteiligung an der Gesamtreaktion mit höher werdender Methylatkonzentration zunimmt und die S_N1-Beteiligung sinkt. Dabei steigt die S_N2-Substitution in etwa gleichem Maße wie die S_N2'-Substitution. Die relativ hohen Werte für S_N2-Substitution am sterisch stark behinderten α-Kohlenstoff lassen die Berechnungs-

grundlage der Tab. 14 ebenfalls fragwürdig erscheinen.

Zusammenfassung:

Das Allylkation 17b sollte auf Grund des Reaktionsproduktes 42 bei der Zersetzung von 1i als Zwischenstufe auftreten. Die Beteiligung einer S_N2'-Substitution zur Bildung von 19b aus dem Diazoniumion 36b und dem Ionenpaar 38b ist wahrscheinlich.

6.4. Vergleich der alkalischen Spaltung von N-Nitroso-N-(α-methylallyl)-äthylurethan und N-Nitroso-N-(α-tert. butylallyl)-methylurethan

Es entstehen bei beiden Zersetzungen die entsprechenden Äther, mit Ausnahme von 42. Die Begründung dafür habe ich in Kap. 6 gegeben. Das Verhältnis von Crotyläther zu α-Methylallylmethyläther 19a+18a/20a liegt mit 0.42 bis 0.49 unter dem Wert von 0.61, für das "freie" Allylkation, wie es bei der Zersetzung von 1c erhalten wurde. Beim tert. Butylsystem liegt das Verhältnis von 19b+18b/20b mit 2.25 bis 1.85 über dem Wert von 1.45, wie er bei der Zersetzung von 1g gefunden wurde. In beiden Systemen hängt das Verhältnis 18+19/20 nur wenig von der Basenkonzentration ab. Die Bildung des cis-Äthers 18a wird stärker begünstigt als die von 18b. Entsteht 18 aus dem Allylkation 16, so sollte wegen des großen Raumbedarfs der tert. Butylgruppe 16a energieärmer sein als 16b.

7. Das Allylkation 2b = 17b bei der Methanolyse des trans-γ-tert. Butylallyltosylats und des α-tert. Butylallyltosylats

Wir haben bei den alkalischen Zersetzungen der Nitrosoharnstoffe und Nitrosourethane gesehen, daß durch Wasserabspaltung aus dem Diazoniumhydroxid das Diazoniumion entsteht, das in der weiteren Reaktion "solvolysiert" wird. Bei der Solvolyse der entsprechenden Tosylate sollte man ein unterschiedliches

Verhältnis von 19b/20b erwarten. Zu diesem Zweck habe ich das trans-γ-tert. Butylallyltosylat und das α-tert. Butylallyltosylat in Methanol mit $NaHCO_3$ als Base solvolysiert und die Reaktionsprodukte mit denen der entsprechenden Ansätze (Ansatz 26 und 31) der Zersetzung von 1h und 1i verglichen. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 15.

Tabelle 15

Solvolyse von trans-γ-tert. Butylallyltosylat (1 mMol) und α-tert. Butylallyltosylat (0.97 mMol) in CH_3OH + $NaHCO_3$ als Base

Tosylat	19b	20b	42	$\frac{19b}{20b}$	Ausbeute
	95.3[a)]	4.7	Spur	20.3	93[c)]
	79.2	20.1	0.7	3.94	74

a) Die unter den Spalten der Reaktionsprodukte aufgeführten Werte sind Relativausbeuten in %

c) Gesamtausbeute in %

Es wurde bei der Methanolyse von γ-tert. Butylallyltosylat 95.3 % 19b, 4.7 % 20b und Spuren 42 gefunden. Das Verhältnis von 19b/20b beträgt 20.3 und die Gesamtausbeute 93 %. Vergleicht man das Verhältnis von 19b/20b mit dem aus der Zersetzung von 1h (Tabelle 11,Ansatz 26), so liegt es bei der Solvolyse des Tosylats um den Faktor 4.5 höher, d.h. es wird wesentlich mehr 19b gebildet. Das Umlagerungsprodukt 42 entsteht nur noch in Spuren. Das bedeutet, daß ein "freies" Allylkation 17b als Zwischenstufe nur in sehr geringem Maße auftreten sollte. Der bei der Solvolyse eintretende Bindungsbruch wird um so leichter möglich sein, je energieärmer der sich ablösende Rest ist. In dem Maße, wie die abdissoziierende

Gruppe energieärmer ist, wird auch der Bindungsbruch gegenüber der Bindungsbildung bevorzugt, d.h. die Reaktion nähert sich stärker dem S_N1-Typ. Da die Aktivierungsenergie zum Zerfall eines Diazoniumions in ein Kation und die sehr energiearme Stickstoffmolekel bei etwa 5 kcal/Mol und die für ein Tosylat weit höher liegt, sollte beim Tosylat die Bildung eines Kations sehr viel schwerer erfolgen. So wird bei der Methanolyse des Tosylats der Allyläther 19b in weit größerem Maße im Sinne einer S_N2-Reaktion entstanden sein als bei der Zersetzung von 1b. Die Beteiligung einer S_N2'-Substitution an der Bildung von 20b sollte ebenfalls stärker sein als die Beteiligung des Allylkations 17b.

Bei der Solvolyse des α-tert. Butylallyltosylats liegt das Verhältnis von 19b/20b mit 3.94 ebenfalls höher als bei der Zersetzung von 1i (Tabelle 13, Ansatz 31). Auch hier wird das Umlagerungsprodukt 4? in wesentlich geringerer Ausbeute mit 0.7 % gebildet. Das bedeutet, daß auch hier wegen der oben genannten Gründe die Bildung eines Allylkations im Vergleich zur Zersetzung 1i in den Hintergrund getreten ist, während die S_N2- und die S_N2'-Substitution bevorzugt werden. Das Ausmaß der S_N2-Substitution wird durch die sterische Hinderung der tert. Butylgruppe stark vermindert im Vergleich zum trans-γ-tert. Butylallyltosylat, so daß die S_N2'-Substitution begünstigt ist. Dies macht sich in der hohen Ausbeute mit 79.2 % für 19b bemerkbar, während 20b in nur 20.1 % gebildet wird. Bei der Äthanolyse des α-tert. Butylallylbromids wurde nur noch trans-γ-tert. Butylallyläthyläther, d.h. S_N2'-Produkt gefunden[49]. Durch das schwieriger austretende Bromidion wird hier die Reaktion ganz zum bimolekularen Reaktionstyp verschoben. Die voluminöse tert. Butylgruppe macht einen S_N2-Angriff unmöglich, so daß nur S_N2'-Produkt entsteht.

8. Zusammenfassung

Das entständig methylsubstituierte Allylkation 2a entsteht bei der alkalischen Spaltung des N-Nitroso-N-(trans-2-methylcyclopropyl)-harnstoffs, des N-Nitroso-N-(allylcarbinyl)-harnstoffs, des N-Nitroso-N-(trans-γ-methylallyl)-harnstoffs und des N-Nitroso-N-(α-methylallyl)-äthylurethans als Zwischenstufe.

Bei den beiden letzteren Zersetzungsreaktionen müssen außer 2a weitere Zwischenstufen an der Bildung der Endprodukte beteiligt sein. Es ist anzunehmen, daß γ- bzw. α-Methylallyldiazoniumionen gebildet und diese nucleophil im Sinne einer S_N2-Reaktion substituiert werden. Beim α-Methylallyldiazoniumion ist eine S_N2'-Substitution nicht ausgeschlossen.

Bei der Zersetzung des N-Nitroso-N-(allylcarbinyl)-harnstoffs ist die Bildung des α-Methylallylmethyläthers auch in einem Synchronmechanismus möglich.

Der Äther 42 entsteht neben den erwarteten Produkten 18b, 19b und 20b bei der alkalischen Spaltung des N-Nitroso-N-(trans-2-tert.butylcyclopropyl)-harnstoffs, des N-Nitroso-N-(trans-γ-tert.butylallyl)-harnstoffs und des N-Nitroso-N-(α-tert.butylallyl)-methylurethans. 42 sollte aus dem endständig tert.butylsubstituierten Allylkation 2b entstanden sein. 42 kann deshalb als Maß für die Bildung von 2b dienen, das in allen Zersetzungsreaktionen gebildet wird. Bei den beiden letzteren Zersetzungen treten als weitere Zwischenstufen die α- und γ-tert. Butylallyldiazoniumionen auf, die beide wahrscheinlich im Sinne einer S_N2- und S_N2'-Reaktion substituiert werden.

Die Bildung des Allylkations 2b als Zwischenstufe erfolgt bei den Methanolysen der α- und γ-tert. Butylallyltosylate in geringerem Maße als bei den entsprechenden Nitrosoharnstoff- bzw. Nitrosourethanzersetzungen. Die Ausbeuten an 42 sind sehr gering. Das γ-tert. Butylallyltosylat wird bei der Methanolyse

überwiegend im Sinne einer S_N2-Reaktion substituiert, während bei der Methanolyse des α-tert. Butylallyltosylats die S_N2'-Substitution dominiert.

9. Beschreibung der Versuche

9.1. Darstellung von N-Nitroso-N-(trans-2-methylcyclopropyl)-harnstoff

9.1.1. 3-Methyl-4-chlorbutyronitril[38)]

Aus Natriumcyanid und 1-Brom-3-chlor-2-methylpropan
(Kp: 46-47.5°C/13.6 mm)
Ausbeute: 68 % d.Th.

Kp: 78-82°C/13 mm	Kp: 74-79°C/12 mm[38)]
n_D^{23} = 1.4428	n_D^{23} = 1.4430[38)]

9.1.2. trans-2-Methylcyclopropancarbonsäure[54)]

Aus 3-Methyl-4-chlorbutyronitril, KOH und Wasser
Ausbeute: 44 % d.Th.

Kp: 93.5-96°C/13 mm	Kp: 96-97°C/16 mm[54)]
n_D^{25} = 1.4373	n_D^{25} = 1.4348

9.1.3. trans-2-Methylcyclopropylharnstoff analog Lit.[55)]

5 g (0.05 Mol) trans-2-Methylcyclopropancarbonsäure wurden in 8.7 ml Wasser suspendiert und hinreichend Aceton zugefügt bis die Lösung bei 0°C (Innentemperatur) homogen war. Zu der abgekühlten Lösung wurden 6.4 g Triäthylamin (0.058 Mol) in 102 ml Aceton hinzugefügt. Während die Lösung bei 0°C gehalten wurde, wurde eine Lösung von 7.3 g (0.067 Mol) Chlorameisensäureäthylester in 26 ml Aceton langsam zugetropft. Die Mischung

wurde 30 min bei 0°C (Innentemperatur) gerührt und dann eine Lösung von 5 g (0.077 Mol) NaN_3 in 17.5 ml Wasser tropfenweise hinzugefügt. Die Mischung wurde 1 Stunde bei 0°C gerührt. Sie wurde dann auf einen Überschuß von Eiswasser gegossen. Das abgeschiedene Öl wurde dreimal mit je 150 ml Toluol ausgeschüttelt und die Toluollösung über Nacht mit $MgSO_4$ getrocknet. Die Toluollösung wurde in einen Kolben getropft, der mit Rührer und Rückflußkühler versehen war und der auf 110°C (Ölbad) erhitzt wurde. Eine Gasbürette war angeschlossen, um die Säureazidzersetzung zu verfolgen. Nach Beendigung der N_2-Entwicklung wurden ca. 100 ml abdestilliert (Destillationstemperatur bis 92°C). Das Destillat wurde verworfen und die Reaktionslösung im Eisbad abgekühlt. Durch sie wurde 15 min stürmisch, danach weitere 2 Stunden gemäßigt trockenes NH_3 geleitet. Der ausgefallene trans-2-Methylcyclopropylharnstoff wurde abgesaugt und mit wenig Toluol gewaschen. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Essigester blieb der Schmelzpunkt konstant.
Ausbeute: 2.9 g = 51 % d.Th.
(nach Umkristallisation)

Fp: 105.5 - 107°C (Zersetzung)

IR-Spektrum: 2.98;3.13 (NH,NH_2); 3.27 (Cyclopropyl-CH); 6.05 (CO); 9.77 μ (Cyclopropan)

Analyse: $C_5H_{10}N_2O$ (114.15)

ber.:	C:	52.61 %	gef.:	52.48 %
	H:	8.83 %		8.70 %
	N:	24.54 %		24.00 %

9.1.4. N-Nitroso-N-(trans-2-methylcyclopropyl)-harnstoff analog Lit.[32)]

1.5 g (13.2 mMol) trans-2-Methylcyclopropylharnstoff wurden in 24 ml Eisessig/Acetanhydrid=7/3 (17 ml Eisessig, 7 ml Acetanhydrid) gelöst. Dazu wurden unter Eiskühlung innerhalb von 50 min 1.38 g (20 mMol) $NaNO_2$ in 4 ml Wasser zugetropft.

Nach der Reaktion wurde mit 100 ml Eiswasser die Lösung verdünnt und eine Stunde weiter gerührt. Gekühlt wurde mit einer Eis-Kochsalz-Mischung. Die feinen Flocken wurden abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und über Silicagel getrocknet. Eine Probe wurde in Essigester/Petroläther=1:1 umkristallisiert.
Ausbeute: 0.7 g = 37 % d.Th.

Fp: 92 - 95°C (Zersetzung)
(Gelbe Nadeln)

IR-Spektrum: 2.97,3.11 (NH_2); 5.83(CO);
6.70 (N-NO); 10.00 μ (Cyclopropan)

Analyse: $C_5H_9N_3O_2$ (127.15)

ber.:	C:	41.95 %	gef.:	42.19 %
	H:	6.34 %		6.26 %
	N:	29.36 %		29.83 %

9.2. Umsetzung des N-Nitroso-N-(trans-2-methylcyclopropyl)-harnstoffs

Die Umsetzungen der Ansätze 1 - 5 wurden gleichzeitig nebeneinander ausgeführt. Gleich nach der Aufarbeitung wurden die Proben gaschromatographisch untersucht.

Ansatz 1:

In einem 50 ml Kolben, der mit einem Wasserbad auf 22°C thermostatisiert war, wurden 10 ml CH_3OH(p.a.) mit 1 g (12 mMol) $NaHCO_3$ und 0.093 ml (= 72 mg = 1 mMol) Allylmethyläther als Standardsubstanz vorgelegt. Unter Rühren mit einem Magnetrührer und Feuchtigkeitsausschluß wurde in diese Suspension im Verlauf von 15 min eine Lösung von 286 mg (2 mMol) N-Nitroso-N-(trans-2-methylcyclopropyl)-harnstoff in 5 ml CH_3OH (p.a.) zugetropft. Nach 16 Stunden wurde die Lösung mit 8 ml Eiswasser verdünnt und mit 2 ml Pentan extrahiert. Die Pentan-

lösung wurde mit 2 ml Eiswasser ausgeschüttelt und nach dem Abtrennen eine halbe Stunde über einer Spatelspitze K_2CO_3 getrocknet. Nach dem Abdekantieren gelangte sie so zur gaschromatographischen Analyse. Bei einigen Ansätzen war die Apparatur mit einer Gasbürette verbunden, um den entwickelten Stickstoff zu messen. Die N_2-Entwicklung betrug 80 - 120 % d.Th.

Ansatz 2 wie Ansatz 1, jedoch 0.5 g (ca. 5 mMol) Na_2CO_3 in 10 ml CH_3OH vorgelegt.

Ansatz 3:

Als Vorlage diente eine Lösung, die 92 mg (4 mMol) Na in 3 ml CH_3OH gelöst enthielt. Nach Zugabe der methanolischen Nitrosoharnstofflösung (5 ml) war die Gesamtlösung 0.5 normal an Methylat. Sonst wie Ansatz 1.

Ansatz 4:

Vorlage: 3 ml CH_3OH, in dem 184 mg (8 mMol) Na gelöst waren. ⟶ 1.0 normal an Methylat; sonst wie Ansatz 1.

Ansatz 5:

Vorlage: 3 ml CH_3OH, in dem 276 mg (12 mMol) Na gelöst waren. ⟶ 1.5 normal an Methylat; sonst wie Ansatz 1.

Die Reaktionszeit betrug je 16 Stunden.

9.3. Gaschromatographische Analyse

Sämtliche gaschromatographischen Analysen wurden mit einem "Perkin-Elmer F6 bzw. F7"-Gerät durchgeführt. Die bei den Umsetzungen von N-Nitroso-N-(trans-2-methylcyclopropyl)-harnstoff entstandenen Substanzen wurden mit H_2 als Trägergas auf folgender Säule getrennt:

4 m, 15 % Tetraäthylenglykoldimethyläther auf Chromosorb W (60/100 mesh)
4 m, 15 % Tetraäthylenglykoldimethyläther auf Kieselgur (0.1 - 0.2 mm)
Beide Säulen wurden hintereinandergeschaltet (= 8 m TGL).
Detektor: Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)

Die Substanzen wurden durch ihre Retentionszeiten im Vergleich mit authentischen Proben charakterisiert. Die Ausbeuten der Substanzen wurden aus den Flächen ihrer Peaks bestimmt. Dabei wurde angenommen, daß isomere Substanzen gleiche Peakflächen ergeben. Die Peakflächen wurden aus Halbwertsbreite x Höhe des Peaks errechnet. Zur Eichung dienten Blindproben, die die molaren Mengen der Endprodukte (100 %igem Umsatz entsprechend) und den Standard (je 1 mMol wie bei allen Umsetzungen) enthielten. Die Blindproben wurden wie die entsprechenden Ansätze behandelt, um die Verluste bei der Aufarbeitung zu berücksichtigen.

Relative Retentionszeiten (Retentionszeit der Substanz/Retentionszeit des Standards) = t rel.

Bedingungen:
Säule: 8 m TGL; Temperatur: 50°C; Gasdurchfluß: 114 ml/min
Detektor: WLD

Substanz	t rel.
Allylmethyläther	1.00
Methylallen	0.42
α-Methylallylmethyläther	1.17
trans-2-Methylcyclopropylmethyläther	1.71
cis-2-Methylcyclopropylmethyläther	1.86
trans-Crotylmethyläther	2.73
cis-Crotylmethyläther	2.97

9.4. Vergleichssubstanzen

9.4.1. α-Methylallylmethyläther

Aus α-Methylallylalkohol[56], Natriumamid und Methyljodid.

9.4.2. trans- und cis-Crotylmethyläther[57]

Aus Crotylbromid und Natriummethylat in Methanol

9.4.3. Allylmethyläther[58]

Aus Allylbromid und Natriummethylat in Methanol

9.4.4. Methylallen

9.4.4.1. 2.2.3-Trichlorbutyraldehyd[59]

Ansatz: 70 g (1 Mol) frisch destillierter Crotonaldehyd, 300 ml Wasser. Es wurde 2 Stunden lang Chlor aus der Bombe eingeleitet. In den entstandenen 2-Chlor-crotonaldehyd wurden weitere 70 g (1 Mol) Chlor innerhalb von 2.5 Stunden eingeleitet. Das entstandene Produkt wurde sofort weiterverarbeitet.

9.4.4.2. 2.2.3-Trichlorbutanol-1[60]

Ansatz: 15 g (0.5 Mol) Mg, 125 ml abs. Äther, 82 g (0.5 Mol) Bromcyclohexan in 50 ml abs. Äther, Rohprodukt von 9.4.4.1. Es wurde mit 50 g Eis und ca. 100 ml 5 %iger Essigsäure hydrolysiert.
Ausbeute: 25 g = 29 % d.Th.
Kp: 85 - 89°C/12 mm Kp: 115 - 120°C/45 mm[60]

Dieses Produkt zersetzte sich sehr schnell und war noch mit

Aldehyd verunreinigt. Es wurde sofort weiterverarbeitet.

9.4.4.3. 1.2.2.3-Tetrachlorbutan[61)]

Aus 2.2.3-Trichlorbutanol-1 und PCl_5
Ausbeute: 28 % d.Th.

Das Rohprodukt wurde sofort weiter verarbeitet.

9.4.4.4. Methylallen[62)]

32.7 g (0.5 Mol) Zink wurden viermal mit 25 ml 3 %iger HCl, zweimal mit 25 ml Wasser, zweimal mit 50 ml 2 %iger $CuSO_4$-Lösung, zweimal mit Wasser, einmal mit 50 ml 96 %igem C_2H_5OH und einmal mit 50 ml abs. C_2H_5OH gewaschen. Dann wurde das Zn/Cu-Paar mit 75 ml abs. C_2H_5OH in einen 250 ml-Dreihalskolben gespült. Der Kolben war über eine Vigreuxkolonne mit einer Halbmikrodestillationsapparatur verbunden, deren Kühler von Eiswasser durchflossen und deren Vorlage in einem Dewar-Gefäß mit Aceton/Trockeneis auf -40°C gekühlt wurde. 11 g (0.057 Mol) 1.2.2.3-Tetrachlorbutan wurden zu dem Zn-Cu-Reagenz gegeben. Die Mischung wurde zum gelinden Sieden erhitzt. Nach ca. 3 Stunden war etwa 1 ml in der Vorlage kondensiert.
Kp: 24°C/760 mm Kp: 18 - 19°C/760 mm[62a)]

9.4.5. trans-2-Methylcyclopropylmethyläther

9.4.5.1. α -Chlorpropylmethyläther[63)]

Aus Propionaldehyd, Methanol und HCl-Gas.
Ausbeute: 45 % d.Th.
Kp: 92°C/760 mm Kp: 93°C/710 mm[63)]

9.4.5.2. 1-Methoxypropen-1[65] analog Lit.[64]

Zu 300 g (2.3 Mol) N,N-Dimethylanilin wurden unter Eiskühlung 146 g (1.35 Mol) α-Chlorpropylmethyläther zugetropft. Die Lösung wurde über Nacht bei Zimmertemperatur verschlossen stehengelassen und kristallisierte während dieser Zeit durch. Der Kristallbrei wurde sehr langsam im Kolben mit Vigreux-kolonne und Destillationsaufsatz im Ölbad auf 110°C erwärmt. Die Temperatur wurde sehr langsam bis auf 160°C gesteigert. Die Fraktion 42-50°C (52 g) wurde über $LiAlH_4$ ein weiteres Mal destilliert.
Ausbeute: 37 g = 38 % d.Th.

Kp: 45 - 48°C/760 mm

Nach gaschromatographischer Analyse lagen 59 % als cis-, 41 % als trans-1-Methoxypropen-1 vor.
Retentionszeit: 1-Methoxypropen-1 cis: 15.3 min, trans: 17.2 min
Säule: 4 m, 15 % Tetraäthylenglykoldimethyläther auf Sterchamol (0.2 - 0.3 mm)
Temperatur: 43°C; Trägergas: H_2; Gasdurchfluß: 72 ml/min;
Detektor: WLD
Gerät: "Aerograph A90 - P3" (Wilkens)

50 g cis/trans-Gemisch wurden an einem präparativen Gas-chromatographen (Eigenbau des hiesigen Instituts) getrennt.

Säule: 20 % Dinonylphtalat auf Kieselgur (20 x 2000 mm);
Säulentemperatur 20°C; Trägergas: He

Ausbeute: 22 g cis-1-Methoxypropen-1 gaschromatographisch rein.

Kp: 45°C/760 mm Kp: 45°C/760 mm[65)66)]

IR-Spektrum: 6.00 (c=c); 7.95,9.00 (c-o-c);
13.90 μ (HC=CH cis)

12 g trans-1-Methoxypropen-1 gaschromatographisch rein

Kp: 48°C/760 mm Kp: 48.5°C/760 mm[65)66)]

IR-Spektrum: 3.28 (HC=C); 6.00 (C=C); 8.20, 8.45, 8.55, 8.73, 8.85 (C-O-C); 10.30 μ (HC=CH trans)

3.4.5.3. trans-2-(Methylcyclopropyl)methyläther

Aus trans-1-Methoxypropen-1 und Diazomethan:

Darstellung der Diazomethanlösung:
In einem 300 ml-Enghals-Erlenmeyerkolben wurden unter Eiskühlung 40 g KOH in 60 g Wasser gelöst. Die 40 %ige KOH-Lösung wurde mit 150 ml frisch destilliertem Dekalin überschichtet und mit einem Magnetrüher mäßig gerührt. Bei 0-5°C wurden im Laufe einer Stunde 10.3 g N-Nitroso-N-Methylharnstoff portionsweise (alle 5 Minuten eine größere Spatelspitze) hinzugegeben. Nach der Zugabe wurde eine halbe Stunde weitergerührt. Die stark gelbe Dekalinlösung wurde rasch in einen 200 ml Enghals-Erlenmeyerkolben dekantiert, aus dem durch Einleiten von N_2 das Diazomethan ausgetrieben wurde.

Einleiten von Diazomethan in trans-1-Methoxypropen-1:
In einem normalen Reagenzglas wurden 5 g trans-1-Methoxypropen-1 mit 3 Mikrospatelspitzen $Cu^{I}Cl$ vorgelegt und in Eiswasser gekühlt. Durch ein Glasrohr, das am Ende stark erweitert war, wurde das Diazomethan mit N_2 in die Ätherlösung unter Rühren mit einem Magnetrührer eingeleitet (ca. 1 Blase pro 3 sec). Nach 18-stündigem Einleiten wurde die Reaktion abgebrochen. Das Einleitungsrohr mußte alle 3 Stunden von gebildeten Polymethylen gesäubert werden. Der Katalysator wurde dreimal erneuert. Nach der Reaktion betrug das Verhältnis von trans-1-Methoxypropen-1 zu trans-2-Methylcyclopropylmethyläther = 3 : 1. Dieses Gemisch (4.4 g) wurde gaschromatographisch präparativ getrennt.
Säule: 15 % Siliconfett auf Sterchamol (20 x 2000 mm)
Säulentemperatur: 40°C; Trägergas: He

Kp: 65°C/760 mm (Mikrosiedepunkt)

IR-Spektrum: 3090 (Cyclopropyl-CH); 1150 (C-O-C); 1000 cm^{-1} (Cyclopropan)
Gerät: Beckmann "IR-8"

NMR-Spektrum: -0.14 bis 0.16 ppm Multiplett, 1 H; 0.3 - 0.96 ppm Multiplett, 2 H; 0.83 ppm Dublett (J=2.5 H 3 H; 2.52 - 2.76 ppm Multiplett, 1 H; 3.08 ppm Singulett, 3 H.

Analyse: $C_5H_{10}O$ (86.13)

ber.:	C:	69.72 %	gef.:	69.92 %
	H:	11.70 %		11.81 %

9.4.6. cis-2-Methylcyclopropylmethyläther

In 5 g cis-1-Methoxypropen-1 wurde 16 Stunden wie unter 9.4.5.3. Diazomethan eingeleitet. Das Verhältnis von cis-1-Methoxypropen-1 zu cis-2-Methylcyclopropylmethyläther betrug 0.74 : 1. Dieses Gemisch wurde wie unter 9.4.5.3. gaschromatographisch präparativ getrennt.
Kp: 67°C/760 mm (Mikrosiedepunkt)

IR-Spektrum: 3095 (Cyclopropyl-CH); 1238 (C-O-C); 1015 cm^{-1} (Cyclopropan)
Gerät: Beckmann "IR-8"

NMR-Spektrum: -0.13 bis 0.07 ppm Multiplett, 1 H; 0.32 - 1.12 ppm Multiplett, 5 H; 2.80 - 3.12 ppm Multiplett, 1 H; 3.18 ppm Singulett, 3 H.

Analyse: $C_5H_{10}O$ (86.13)

ber.:	C:	69.72 %	gef.:	70.86 %
	H:	11.70 %		12.04 %

9.5. N-Nitroso-N-(allylcarbinyl)-harnstoff

9.5.1. Allylmagnesiumbromid[67)]

Aus Magnesium und Allylbromid, Umsatz: 89 % d.Th.

9.5.2. Buten-1-ol-4[68)]

Aus Paraformaldehyd und Allylmagnesiumbromid
Ausbeute: 58 % d.Th.

Kp: 111 - 114°C/760 mm Kp: 113.5°C/760 mm[68)]

n_D^{23} = 1.4210 n_D^{27} = 1.4188[68)]

9.5.3. 4-Brom-buten-1[69)]

60 g (0.833 Mol) Buten-1-ol-4 wurden mit 18 g trockenem Pyridin versetzt. Zu dieser Lösung wurde unter Rühren bei -10°C innerhalb von 3 Stunden 90 g (3.33 Mol) frisch destilliertes PBr_3 zugetropft. Danach wurde die Lösung langsam auf Zimmertemperatur gebracht und weitere 10 Stunden gerührt. Von der weißen, breiigen Reaktionsmischung wurde das Bromid abdestilliert, je zweimal mit 2n NaOH und H_2O gewaschen, über $CaCl_2$ getrocknet und bei Normaldruck über eine 10 cm Vigreux-Kolonne destilliert.
Ausbeute: 65 g = 58 % d.Th.

Kp: 98 - 99°C/760 mm Kp: 98.5 - 99°C/760 mm[69)]

n_D^{25} = 1.4607 n_D^{20} = 1.4622[69)]

9.5.4. Allylcarbinylazid analog Lit.[70)]

Zu einer Lösung von 16.5 g (0.25 Mol) NaN_3 in 200 ml Diäthylenglykolmonoäthyläther (Carbitol) und 35 ml Wasser wurden 27 g (0.2 Mol) 4-Brom-buten-1 zugegeben. Die Mischung wurde noch 20 min bei Zimmertemperatur gerührt. Unter Rühren wurde die Lösung innerhalb von 2 Stunden auf 75°C (Badtemperatur)

erhitzt und 20 Stunden auf dieser Temperatur gelassen. Danach wurde auf 92°C (Badtemperatur) aufgeheizt und nochmals weitere 20 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung auf 1 l Eiswasser gegossen. Die braune Mischung wurde fünf Mal mit je 50 ml Pentan ausgeschüttelt. Die vereinigten Pentanextrakte wurden über Na_2SO_4 getrocknet. Das Pentan wurde bis auf ein Volumen von 30 ml über eine 40 cm Vigreux-Kolonne abdestilliert. Das rohe Azid wurde sofort weiterverarbeitet.

9.5.5. Allylcarbinylamin

Zu einer Suspension von 25 g (0.67 Mol) $LiAlH_4$ in 170 ml trockenem Äther wurde unter Rühren die mit 50 ml Äther verdünnte Azidlösung (etwa 80 ml) so zugetropft, daß die Lösung schwach siedete. Nach dem Zutropfen wurde noch 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurden nacheinander sehr vorsichtig (gekühlt wurde mit Eis-Kochsalz-Mischung, die Innentemperatur stieg nie über +5°C) 25 ml Wasser, 25 ml 15 %ige NaOH und 75 ml Wasser zugetropft. Der Hydroxidniederschlag wurde abgesaugt und mit Äther drei Mal gewaschen. Die vereinigten Ätherextrakte wurden über Na_2SO_4 2 Tage getrocknet. Der Äther wurde abdestilliert und der Rückstand über eine 20 cm Vigreux-Kolonne fraktioniert.
Ausbeute: 3.4 g = 24 % d.Th. (bezogen auf 4-Brom-buten-1)
Kp: 75 - 77°C/ 760 mm Kp: 75 - 77°C/760 mm[71)]

9.5.6. Allylcarbinylharnstoff analog Lit.[9)73)]

Aus Allylcarbinylamin und KOCN
Ausbeute: 70 % d.Th.
Fp: 82 - 84°C (Essigester)
IR-Spektrum: 2.98,3.10 (NH,NH_2); 3.25 (HC≡C);
6.0 μ (C=O)

Analyse: $C_5H_{10}N_2O$ (114.15)

ber.:	C:	52.61 %	gef.:	52.29 %
	H:	8.83 %		8.69 %
	N:	24.54 %		23.91 %

9.5.7. N-Nitroso-N-(allylcarbinyl)-harnstoff
analog 9.1.4. und Lit.[31)]

Ansatz: 1.82 g (16 mMol) Allylcarbinylharnstoff, 21 ml Eisessig, 9 ml Acetanhydrid, 1.65 g (24 mMol) $NaNO_2$ in 5 ml Wasser.
Ausbeute: 0.5 g

Das wässrige Filtrat wurde drei Mal mit je 50 ml Äther extrahiert und die vereinigten Ätherextrakte mit Wasser und gesättigter $NaHCO_3$ gewaschen bis kein CO_2 mehr entwickelt wurde. Die Ätherlösung wurde über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abziehen des Äthers am Rotavapor wurde der Kristallbrei mit Pentan gewaschen.
Gesamtausbeute: 1.1 g = 48 % d.Th.

Fp: 77 - 79°C (Zersetzung) Umkrist. aus Petroläther bei -60°C

IR-Spektrum: 2.9,3.08 (NH_2); 3.25 (HC=C); 5.85 (C=O); 6.18 (C=C); 6.65,6.84 μ (N-N=O)

Analyse: $C_5H_9N_3O_2$ (143.15)

ber.:	C:	41.95 %	gef.:	42.21 %
	H:	6.34 %		6.42 %
	N:	29.36 %		29.80 %

9.6. Umsetzung des N-Nitroso-N-(allylcarbinyl)-harnstoffs

Die Umsetzung der Ansätze 6 - 10 wurde wie die der Ansätze 1 - 5 unter 9.2. durchgeführt. Für Ansatz 6 und 7 wurden 1 g (12 mMol) $NaHCO_3$ bzw. 0.5 g (ca. 5 mMol) Na_2CO_3 mit 72 mg

(1 mMol) Allylmethyläther als Standardsubstanz in 9 ml abs. Methanol vorgelegt und dazu eine Lösung von 260 mg (1.8 mMol) Nitrosoharnstoff in 4.5 ml abs. Methanol zugetropft.
Für die Ansätze 8 - 10 wurden 2.7 ml der Ansatz 3 - 5 entsprechenden Methylatlösungen mit 72 mg (1 mMol) Allylmethyläther als Standardsubstanz vorgelegt und dazu je 260 mg (1.8 mMol) Nitrosoharnstoff in 4.5 ml abs. Methanol zugetropft.

Die Reaktionstemperatur betrug 22°C und die Reaktionsdauer 15 Stunden.

9.7. Gaschromatographische Analyse

Methodik und Bedingungen siehe unter 9.3.

Substanz	t rel.
Allylmethyläther	1.00
α-Methylallylmethyläther	1.17
4-Methoxybuten-1	1.94
Cyclobutylmethyläther	2.43
trans-Crotylmethyläther	2.73
Cyclopropylcarbinylmethyläther	3.06

9.8. Vergleichssubstanzen

α-Methylallylmethyläther, s. 9.4.1.
trans-Crotylmethyläther, s. 9.4.2.

9.8.1. 4-Methoxybuten-1[57)]

Aus Buten-1-ol-4, Natriumhydrid und Methyljodid

9.8.2. Cyclopropylcarbinylmethyläther[57)]

Aus Cyclopropylcarbinol, Natriumhydrid und Methyljodid

9.8.3. Cyclobutylmethyläther

9.8.3.1. Cyclopropylcarbinol analog Lit.[73)]

Aus Cyclopropancarbonsäureäthylester[74)] durch Reduktion mit $LiAlH_4$ in Äther.
Ausbeute: 70 % d.Th.

Kp: 122 - 124°C/760 mm Kp: 120 - 121°C/730 mm[75)]

n_D^{20} = 1.4312 $n_D^{22.5}$ = 1.4273[75)]

9.8.3.2. Cyclobutanol[76)]

Ansatz: 26 g (0.36 Mol) Cyclopropylcarbinol, 240 ml Wasser, 21.5 ml konz. HCl. Nach Neutralisation wurde 24 Stunden kontinuierlich mit Äther extrahiert und über eine 40 cm Vigreux-Kolonne fraktioniert.
Ausbeute: 16.7 g = 64 % d.Th.

Kp: 122 - 123°C/760 mm Kp: 121 - 124°C/760 mm[76)]

$n_D^{19.5}$ = 1.4362

9.8.3.3. Cyclobutylmethyläther

5 g (0.13 Mol) Natriumamid wurden in 20 ml trockenem Benzol suspendiert. Unter Rühren (Magnetrührer) wurde zu dieser Suspension 7 g (0.1 Mol) Cyclobutanol zugetropft und 16 Stunden unter Feuchtigkeitsausschluß und unter Rückfluß gekocht. Das Benzol wurde am Rotavapor abgezogen. Zu dem weißgrauen Salz wurden 43 g (0.3 Mol) Methyljodid zugetropft und 24 Stunden unter Rückfluß gekocht. Danach wurde mit 20 ml Pentan verdünnt. Es wurde filtriert und der Niederschlag mit Pentan gewaschen. Die vereinigten Pentanlösungen wurden über K_2CO_3 getrocknet. Die Lösung wurde dann über eine 40 cm Vigreux-

Kolonne bis auf ein Volumen von etwa 20 ml eingeengt. Der Cyclobutylmethyläther wurde präparativ gaschromatographisch abgetrennt.
Ausbeute: 2.6 g = 30 % d.Th. gaschromatographisch rein

Kp: 75°C/760 mm

NMR-Spektrum: 1.16 - 2.45 ppm Multiplett, 6 H; 3.13 ppm Singulett, 3 H; 3.50 - 4.00 ppm Multiplett, 1 H.

Gaschromatographische Bedingungen:
Säule: 15 % Polyglykol 20000 auf Kieselgur (20 x 2000 mm),
Säulentemperatur: 40°C; Trägergas: He

Analyse: $C_5H_{10}O$ (86.13)

ber.:	C:	69.72 %	gef.: 69.45 %
	H:	11.70 %	11.41 %

9.9. N-Nitroso-N-(trans-γ-methylallyl)-harnstoff

9.9.1. trans-γ-Methylallylharnstoff[77)]

Aus Crotylaminhydrochlorid und Kaliumcyanat

Fp: 119 - 120°C (Essigester) Fp: 119 - 120°C[77)]

9.9.2. N-Nitroso-N-(trans-γ-methylallyl)-harnstoff[29)]
analog 9.1.4.

Aus trans-Crotylharnstoff und $NaNO_2$ in Eisessig/Acetanhydrid
Ausbeute: 60 % d.Th.

Fp: 107°C (Zersetzung) Fp: 108°C (Zersetzung)[29)]

Umkristallisiert wurde in Benzol/Petroläther 1 : 1

9.10. Umsetzung des N-Nitroso-N-(trans-γ-methylallyl)-harnstoffs

Die Umsetzungen der Ansätze 11 - 15 wurden wie die der Ansätze 1 - 5 unter 9.2. durchgeführt. Nur bestand die Nitrosoharnstofflösung aus 5 ml Methanol und 286 mg (2 mMol) N-Nitroso-N-(trans-γ-methylallyl)-harnstoff. Die Reaktionszeit betrug je 18 Stunden, die Umsetzungstemperatur 22°C.

9.11. Gaschromatographische Analyse

Methodik, Bedingungen und relative Retentionszeiten der Endprodukte α-Methylallylmethyläther und trans-Crotylmethyläther siehe unter 9.3.

9.12. Vergleichssubstanzen

α-Methylallylmethyläther, s. 9.4.1.
trans-Crotylmethyläther, s. 9.4.2.

9.13. N-Nitroso-N-(α-methylallyl)-äthylurethan

9.13.1. Kaliumphtalimid[78)]

Aus Phtalimid und KOH in Äthanol
Ausbeute: 70 % d.Th.

9.13.2. N-α-Methylallylphtalimid[79)]

Aus α-Methylallylchlorid[79)] und Kaliumphtalimid in Dimethylformamid
Ausbeute: 66 % d.Th.
Fp: 87 - 88°C (96 %iges Äthanol) Fp: 87 - 88°C[80)]

9.13.3. α-Methylallylamin[79)]

Aus N-α-Methylallylphtalimid, 85 %igem Hydrazinhydrat und 10 n HCl in Äthanol. Aus dem anfallenden α-Methylallylaminhydrochlorid wurde das Amin mit KOH in Freiheit gesetzt.
Ausbeute: 21 % d.Th.

Kp: 63°C/760 mm — Kp: 62 - 64°C/760 mm[79)]

n_D^{19} = 1.4145 — n_D^{20} = 1.4150[81)]

9.13.4. N-(α-Methylallyl)-äthylurethan[82)83)]

Ansatz: 30 ml Äther, 7.1 g (0.1 Mol) α-Methylallylamin, 13.5 g (0.125 Mol) Chlorameisensäureäthylester, 5 g (0.125 Mol) NaOH in 7.5 ml Wasser.
Ausbeute: 13 g = 91 % d.Th.

Kp: 85 - 86°C/12 mm — Kp: 80°C/8 mm[82)]

n_D^{19} = 1.4417 — n_D^{25} = 1.4403[82)]

9.13.5. N-Nitroso-N-(α-methylallyl)-äthylurethan[82)]

Ansatz: 5 g (0.35 Mol) N-(α-Methylallyl)-äthylurethan, 50 ml abs. Äther, 8 g geglühtes NaOAc, 4.7 g (0.05 Mol) N_2O_4 in 20 ml abs. Äther.
Ausbeute: 5 g = 60 % d.Th.

$n_D^{18.5}$ = 1.4506 — n_D^{25} = 1.4466[82)]

Kp: 38 - 39°C/0.3 mm[82)]

9.14. Umsetzung des N-Nitroso-N-(α-methylallyl)-äthylurethans

Die Umsetzung der Ansätze 16 - 20 wurde gleichzeitig nebeneinander durchgeführt. Gleich nach der Aufarbeitung wurden

die Proben gaschromatographisch analysiert. Ansatz 16 und 17 wie Ansatz 1, jedoch Vorlage: 10 ml CH_3OH und 1.6 g $NaHCO_3$ (Ansatz 11) bzw. 10 ml CH_3OH und 0.7 g Na_2CO_3 (Ansatz 12). Standard blieb je 1 mMol Allylmethyläther. Es wurden 500 mg (2.9 mMol) Nitrosourethan in 5 ml CH_3OH zugetropft. Aufarbeitung wie unter 1., jedoch wurde mit 3 ml Pentan ausgeschüttelt.

Ansatz 18 - 20 wie Ansatz 3 - 5, jedoch wurden je 4 ml der entsprechenden Methylatlösung (s.Ansatz 3 - 5) mit je 1 mMol Allylmethyläther als Standard vorgelegt. Nitrosourethanlösung wie Ansatz 16.

Die Reaktionszeit betrug 20 Stunden, die Umsetzungstemperatur 22°C.

9.15. Gaschromatographische Analyse

Methodik, Bedingungen und relative Retentionszeiten der Endprodukte α-Methylallylmethyläther, trans- und cis-Crotylmethyläther siehe unter 9.3.

9.16. Vergleichssubstanzen

α-Methylallylmethyläther, s. 9.4.1.
cis- und trans-Crotylmethyläther, s. 9.4.2.

9.17. N-Nitroso-N-(trans-2-tert.butylcyclopropyl)-harnstoff

9.17.1. Methylmagnesiumjodid analog Lit.[84)]

Aus Mg-Spänen und Methyljodid in trockenem Äther.

9.17.2. 2.3.3-Trimethylbutanol-2[85)]

Aus Methylmagnesiumjodid und Pinakolon in abs. Äther. Das Grignardaddukt wurde mit Eis und 50 %iger NH_4Cl-Lösung zerstört.
Ausbeute: 96 % d.Th. bezogen auf Pinakolon

Das Rohprodukt wurde sofort weiterverarbeitet

9.17.3. 2.3.3-Trimethylbuten-1[85)]

309 g (2.66 Mol) 2.3.3-Trimethylbutanol-2 wurden mit 2 g Jod 19 Stunden bei einer Badtemperatur von 130°C am Rückfluß erhitzt. Es wurde dann eine Fraktion über eine 10 cm Vigreux-Kolonne abdestilliert, die zwischen 66 und 80°C siedete (75 g). Der Destillationsrückstand wurde nach Zugabe von 1 g Jod weitere 3 Stunden am Rückfluß erhitzt. Es wurden wie vorher 95 g abdestilliert. Der Rückstand wurde nach Zugabe von 0.5 g Jod ein letztes Mal weitere 1 1/2 Stunden am Rückfluß erhitzt. Es wurden 46 g abdestilliert. Die vereinigten Destillate (216 g) wurden zwei Mal mit je 50 ml 10 %iger $Na_2S_2O_3$-Lösung und 50 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wurde über eine 30 cm Vigreux-Kolonne fraktioniert.
Ausbeute: 193 g = 74 % d.Th.

Kp: 77°C/760 mm	Kp: 78 - 78.5°C/760 mm[85)]
$n_D^{22.5}$ = 1.4008	n_D^{25} = 1.3985[85)]

9.17.4. β-tert. Butylallylchlorid[85)]

Aus Chlor, 2.3.3-Trimethylbuten-1 und Na_2CO_3 in Methylenchlorid.
Ausbeute: 38.9 g = 34 % d.Th.

Kp: 59 - 62°C/57 mm	Kp: 63 - 65°C/60 mm[85)]
n_D^{23} = 1.4435	n_D^{25} = 1.4420[85)]

9.17.5. 1-Chlor-2-tert.butyl-3-brompropan analog Lit.[86)]

Apparatur: Von einer Bombe strömte Sauerstoff über einen Trockenturm und einer leeren Waschflasche durch einen 100 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter. Aus diesem Kolben führte der Gasstrom durch eine weitere leere Waschflasche in einen zweiten 100 ml Dreihalskolben, der vor der Gasableitung in den Abzug einen Rückflußkühler trug. In beiden Kolben wurde magnetisch gerührt. Die ganze Apparatur wurde mit einer Tageslichtlampe (Osram Ultra Vitalux GUR 220V/300W) belichtet.

Umsetzung: Nachdem eine Stunde O_2 durch die Apparatur geströmt war, wurde der erste Kolben mit 54 g (0.2 Mol) PBr_3, der zweite Kolben mit 38.7 g (0.29 Mol) β-tert. Butylallylchlorid und 1 ml Wasser beschickt. Unter Rühren wurde langsam 14.4 g (0.8 Mol) Wasser zum PBr_3 zugetropft. Ein kräftiger HBr/O_2-Strom perlte durch das mit Wasser gesättigte β-tert. Butylallylchlorid, dessen Temperatur durch ein Wasserbad auf 20 - 30°C gehalten wurde. Nachdem alles Wasser zugetropft war, wurde nochmals 27 g (0.1 Mol) PBr_3 zugegeben und mit 6 g Wasser zersetzt. Die Reaktionsdauer unter Belichtung betrug 7 Stunden. Das Reaktionsprodukt wurde nacheinander mit je 50 ml Wasser, 50 ml 2n Na_2CO_3-Lösung und 50 ml Wasser gewaschen. Die Lösung wurde in Äther aufgenommen und über $CaCl_2$ getrocknet. Nach dem Abziehen des Äthers wurde über eine 10 cm Vigreux-Kolonne fraktioniert.

Ausbeute: 35.7 g = 57 % d.Th.

Kp: 88.5 - 89°C/17 mm

NMR-Spektrum: 1.17 ppm Singulett, 9 H; 1.75 - 2.13 ppm Multiplett, 1 H; 3.68 - 4.23 ppm Multiplett, 4 H.

9.17.6. 3-Chloromethyl-4.4-dimethylpentancarbonsäurenitril analog Lit.[87)]

11.5 g (0.177 Mol) KCN wurden in einem 250 ml Dreihalskolben,

der mit KPG-Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter versehen war, in 25 ml Wasser unter Rühren gelöst. Dazu wurden langsam in dünnem Strahl 95 ml Dimethylformamid gegossen. KCN flockte wieder etwas aus. Zu dieser Mischung wurden 30 g (0.14 Mol) 1-Chlor-2-tert.butyl-3-brompropan zügig zugetropft und bei 110°C Badtemperatur 17 Stunden erwärmt. Die Lösung wurde in 200 ml Wasser gegossen, dann sechs Mal mit je 50 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Extrakte wurden vier Mal mit je 200 ml Wasser gewaschen. Die Chloroformlösung wurde über $CaCl_2$ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms wurde der Rückstand über eine 10 cm Vigreux-Kolonne fraktioniert.
Ausbeute: 10 g = 45 % d.Th.

Kp: 96 - 98°C/8 mm; $n_D^{24} = 1.4594$

IR-Spektrum: 4.48 μ (CN)

NMR-Spektrum: 1.02 ppm Singulett, 9 H; 1.62 - 2.13 Multiplett, 1 H; 2.52 - 2.93 ppm Multiplett, 2 H; 3.34 - 3.98 ppm Multiplett, 2 H.

Analyse: $C_8H_{14}NCl$ (159.66)

ber.: N: 8.77 % gef.: 8.95 %

9.17.7. trans-2-tert. Butylcyclopropancarbonsäure analog Lit.[54)]

In einem 100 ml Dreihalskolben, der mit einem Tropftrichter und Rückflußkühler mit Trockenrohr versehen war, wurden unter magnetischem Rühren 9.5 g (0.237 Mol) gut gepulverte NaOH und 10 g (0.063 Mol) 3-Chloromethyl-4.4-dimethyl-pentancarbonsäurenitril 2 Stunden auf 105 bis 110°C erhitzt. Nach einer viertel Stunde sprang die Reaktion an und die Mischung wurde fest. Es wurde mit Wasser zersetzt, indem innerhalb von 30 min 32 ml Wasser zugegeben wurden. Danach wurde zwischen 95 - 105°C noch 1.5 Stunden erhitzt bis die Lösung klar war. Nach dem Ab-

kühlen wurde mit 20 g Eis und 10 g konz. H_2SO_4 angesäuert (p_H ca. 1). Es wurde mit 30 ml H_2O aufgefüllt und sechs Mal mit je 25 ml Äther extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden über $MgSO_4$ getrocknet und fraktioniert.
Ausbeute: 4.2 g = 51 % d.Th.

Kp: 84 - 86°C/1 mm

IR-Spektrum: 3.30 (OH); 5.92 (C=O); 9.75 μ (Cyclopropan)

NMR-Spektrum: 0.92 ppm Singulett, 9 H; 0.88 - 1.62 ppm Multiplett, 4 H; 10.48 ppm Singulett, 1 H.

Unter etwa gleichen Bedingungen wurde die trans-2-Methylcyclopropancarbonsäure dargestellt. Es ist anzunehmen, daß auch hier die stabilere trans-Säure entstanden ist.

9.17.8. trans-2-tert. Butylcyclopropylharnstoff
analog 9.1.3. und Lit.[55)]

Ansatz: 4.1 g (0.029 Mol) trans-2-tert. Butylcyclopropancarbonsäure, 5 ml Wasser, 10 ml Aceton, 3.7 g (0.0367 Mol) Triäthylamin in 59 ml Aceton, 4.3 g (0.0398 Mol) Chlorameisensäureäthylester in 15 ml Aceton, 2.9 g (0.0446 Mol) NaN_3 in 10 ml Wasser.
Ausbeute: 3.1 g = 69 % d.Th.

Fp: 109°C (Essigester)

IR-Spektrum: 2.90,3.10,3.20 (NH,NH_2); 5.92 (C=O); 9.82 (Cyclopropan)

Analyse: $C_8H_{16}N_2O$ (156.22)

ber.:	C:	61.50 %	gef.:	61.36 %
	H:	10.32 %		9.87 %
	N:	17.93 %		17.45 %

9.17.9. N-Nitroso-N-(trans-2-tert.butylcyclopropyl)-harnstoff analog Lit.[32], 9.1.4.

Ansatz: 2.7 g (17.4 mMol) trans-2-tert. Butylcyclopropylharnstoff, 35 ml Eisessig, 15 ml Acetanhydrid, 1.8 g (26 mMol) $NaNO_2$ in 5 ml Wasser.
Ausbeute: 1.2 g = 37 % d.Th.

Fp: 69 - 71°C (Zersetzung) (Essigester/Petroläther)

IR-Spektrum: 2.90,3.02 (NH_2); 5.80 (C=O);
6.58,6.74 (N-N=O); 9.70 μ (Cyclopropan)

Analyse: $C_8H_{15}N_3O_2$ (185.22)

ber.:	C:	51.87 %	gef.:	52.30 %
	H:	8.16 %		8.01 %
	N:	22.69 %		21.72 %

9.18. Umsetzung des N-Nitroso-N-(trans-2-tert.butylcyclopropyl)-harnstoffs

Die Umsetzungen der Ansätze 21 - 25 wurden gleichzeitig nebeneinander ausgeführt. Gleich nach der Aufarbeitung wurden die Proben gaschromatographisch analysiert.

Ansatz 21: In einem 50 ml Kolben, der mit einem Wasserbad auf 22°C thermostatisiert war, wurden 5 ml CH_3OH mit 0.6 g (7.1 mMol) $NaHCO_3$ und 0.064 ml (= 49 mg = 0.5 mMol) Methylcyclohexan als Standardsubstanz vorgelegt. Unter Rühren mit einem Magnetrührer und Feuchtigkeitsausschluß wurde in diese Suspension im Verlauf von etwa 1 min eine Lösung von 185 mg (1 mMol), N-Nitroso-N-(trans-2-tert.butylcyclopropyl)-harnstoff in 3 ml CH_3OH zugetropft. Nach 17 Stunden wurde die Lösung mit 8 ml Wasser verdünnt und einmal mit 2.5 ml Pentan extrahiert. Die Pentanlösung wurde mit 3 ml Wasser ausgeschüttelt und nach dem Ab-

trennen über K_2CO_3 getrocknet.

Ansatz 22 wie Ansatz 21, jedoch 0.3 g (2.8 mMol) Na_2CO_3 in 5 ml CH_3OH vorgelegt.

Ansatz 23: Als Vorlage diente eine Lösung, die 92 mg (4 mMol) Na in 3 ml CH_3OH gelöst enthielt, sowie 49 mg (0.5 mMol) Methylcyclohexan als Standard-Substanz. Dazu wurden 185 mg (1 mMol) des Nitrosoharnstoffs in 5 ml CH_3OH zugetropft. Nach Zugabe der methanolischen Nitrosoharnstofflösung war die Gesamtlösung 0.5 normal an Methylat. Sonst wie Ansatz 21.

Ansatz 24: Vorlage: 3 ml CH_3OH, in dem 184 mg (8 mMol) Na gelöst waren. ⟶ 1.0 normal an Methylat; sonst wie Ansatz 23.

Ansatz 25: Vorlage: 3 ml CH_3OH, in dem 276 mg (12 mMol) Na gelöst waren. ⟶ 1.5 normal an Methylat, sonst wie Ansatz 23.

Die Reaktionszeit betrug je 17 Stunden.

9.19. Gaschromatographische Analyse

Die gaschromatographischen Analysen wurden mit einem "Perkin Elmer F7"-Gerät durchgeführt.
Methodik siehe unter 9.3.

Bedingungen:
Säule: 2.5 m Trikresylphosphat, 20 % auf Chromosorb P;
Säulentemperatur 84°C; Gasdurchfluß 80 ml/min H_2;
Detektor WLD

Substanz	t rel.
Methylcyclohexan	1.00
tert. Butylallen	0.62
α-tert. Butylallylmethyläther	1.47
trans-2-tert. Butylcyclopropyl-methyläther	3.06
4-Methoxy-4.3-dimethylpenten-1	3.24 (3.38)[a]
γ-tert. Butylallylmethyläther	3.72

a) Wert in Klammern gemessen bis zum Maximum des Peaks, alle anderen Werte bis zum Anstieg des jeweiligen Peaks.

9.20. Katalytische Hydrierung der Ansätze 22 und 23

Die jeweiligen Pentanlösungen mit den Zersetzungsprodukten aus Ansatz 22 bzw. 23 (je etwa 1 ml) wurden mit je zwei Mikrospatelspitzen PtO_2 versetzt und bei Zimmertemperatur im Reagenzglas unter Normaldruck 24 Stunden hydriert. Es wurde nur ein geringer Teil hydriert. Die Lösungen wurden gaschromatographisch untersucht.
Gaschromatographische Bedingungen siehe 9.19.

	Ansatz 22	Ansatz 23	Ansatz 22,23
Substanz	t rel.	t rel.	t abs. (min)
Methylcyclohexan	1.00	1.00	5.6
α-tert. Butylallylmethyläther	1.47	1.47	8.2
3-Methoxy-2.2-dimethylpentan	1.93	1.94	10.8
trans-2-tert. Butylcyclopropyl-methyläther	--	3.06	17.1
5-Methoxy-2.2-dimethylpentan	3.14	b)	17.5
2-Methoxy-2.3-dimethylpenten-4	(3.38)[a]	(3.37)[a]	(18.9)[a]
2-Methoxy-2.3-dimethylpentan	(3.61)[a]	(3.60)[a]	(20.1)[a]
trans-γ-tert. Butylallyl-methyläther	3.74	3.74	20.9

a) siehe in Kap. 9.19 Fußnote a)
b) Die Retentionszeit von 5-Methoxy-2.2-dimethylpentan ließ sich nicht bestimmen, da der Peak unter dem des trans-2-tert. Butylcyclopropylmethyläthers lag.

9.21. Vergleichssubstanzen

9.21.1. α-tert. Butylallylmethyläther

9.21.1.1. Pivalaldehyd[88)]

Etwa 1.5 Mol tert. Butylmagnesiumchlorid, das aus 60 g (2.5 Mol) Magnesium und 230 g (2.5 Mol) tert. Butylchlorid nach Lit.[89)] dargestellt wurde, wurden mit 240 g (4 Mol) Ameisensäuremethylester nach Lit.[88)] umgesetzt.
Ausbeute: 32.7 g = 25 % d.Th. (bezogen auf tert.Butylmagnesiumbromid)

Kp: 70 - 75°C/760 mm Kp: 71 - 74°C/730 mm[88)]

n_D^{22} = 1.3792 n_D^{20} = 1.379[88)]

9.21.1.2. Na-Acetylid[90)]

in 760 ml flüssigem Ammoniak wurden 10.5 g (0.456 g Atom) Na gelöst. Es wurde dann so lange trockenes und von Aceton befreites Acetylen in die tiefblaue Natriumlösung geleitet bis die blaue Farbe nach grau umschlug.

9.21.1.3. 4.4-Dimethylpentin-1-ol-3 analog Lit.[91)]

In die Na-Acetylid-Lösung (9.21.1.2.) wurde unter starkem Rühren bei -65°C 32.7 g (0.38 Mol) Pivalaldehyd in 135 ml abs. Äther zugetropft. Der Pivaldehyd wurde immer unter N_2 gehalten. Das Gemisch wurde 8 Stunden bei -65°C gerührt. Das Kühlbad wurde dann entfernt, so daß der Ammoniak über Nacht ab-

sieden konnte. Der Rückstand wurde mit Wasser vorsichtig zersetzt. Die Lösung wurde dann mit halbkonzentrierter H_2SO_4 schwach angesäuert (p_H = 3-4). Es bildeten sich zwei Phasen. Die obere Phase wurde abgetrennt und die wässrige drei Mal mit je 100 ml Äther ausgeschüttelt. Alle Lösungen wurden vereinigt und mit 100 ml 5 %iger K_2CO_3-Lösung, anschließend zwei Mal mit je 50 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Getrocknet wurde über $CaCl_2$. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand über eine 15 cm Vigreux-Kolonne fraktioniert.
Ausbeute: 18 g = 42 % d.Th.

Kp: 83 - 84°C/130 mm $n_D^{20.5}$ = 1.4344

IR-Spektrum: 2.95 (OH); 3.05 (HC≡C); 4.74 μ (C≡C)

NMR-Spektrum: 0.97 ppm Singulett, 9 H; 2.34 ppm Dublett (J= 2 Hz), 1 H; 2.53 ppm Singulett, 1 H; 3.93 ppm Dublett (J= 2 Hz), 1 H.

Analyse: $C_7H_{12}O$ (112.17)

ber.: C: 74.95 % gef.: 74.48 %
H: 10.78 % 10.80 %

9.21.1.4. 4.4-Dimethylpenten-1-ol-3 analog Lit.[91)]

5.6 g (50 mMol) 4.4-Dimethylpentin-1-ol-3 wurden in 13 ml n-Hexan gelöst. Dazu wurden 0.28 g Lindlar-Katalysator[92)] gegeben. Es wurde dann unter Normaldruck hydriert. Nach einer Aufnahme von 1120 ml (50 mMol) H_2 war noch Acetylenalkohol vorhanden. Nach 4.5 Stunden waren 1224 ml (54.5 mMol) H_2 aufgenommen und kein Acetylenalkohol mehr nachweisbar. Der Katalysator wurde abfiltriert, das n-Hexan unter Normaldruck abdestilliert und der Rückstand fraktioniert.
Ausbeute: 4.6 g = 82 % d.Th.

Kp: 83.5°C/135 mm Kp: 85.5°C/152 mm[49)]

$n_D^{20.5}$ = 1.4302 n_D^{25} = 1.4282[49)]

9.21.1.5. α-tert. Butylallylmethyläther analog 9.8.3.3.

Aus 4.4-Dimethylpenten-1-ol-3, Natriumamid und Methyljodid. Der erhaltene Rückstand wurde gaschromatographisch getrennt.

Bedingungen:
Säule: 20 % Trikresylphosphat auf Kieselgur (20 x 2000 mm),
Säulentemperatur: 90°C; Trägergas: He
Ausbeute: 53 % d.Th. gaschromatographisch rein

Kp: etwa 110°C/760 mm

IR-Spektrum: 3.28 (HC≡C); 6.10 (C=C); 9.18 (C-O-C); 10.03,10.07,10.83 μ ($HC=CH_2$)

NMR-Spektrum: 0.84 ppm Singulett, 9 H; 2.98 ppm Dublett (J= 7 Hz), 1 H; 3.19 ppm Singulett, 3 H; 4.88 - 5.95 ppm Multiplett, 3 H.

Analyse: $C_8H_{16}O$ (128.22)

ber.:	C:	74.94 %	gef.: 75.34 %
	H:	12.58 %	11.45 %

9.21.2. trans-2-tert. Butylcyclopropylmethyläther

9.21.2.1. Pinakolontosylhydrazon[93)]

Aus p-Toluolsulfonylhydrazid und Pinakolon in abs. Äthanol.
Ausbeute: 85 % d.Th.

Fp: 155°C Fp: 155°C[93)]

9.21.2.2. 3.3-Dimethylbuten-1[94)]

Aus Pinakolontosylhydrazon und Natriumamid in Dekalin.
Ausbeute: 71 % d.Th.

Kp: 40.5 - 42°C/760 mm Kp: 41°C[94)]

9.21.2.3. 2-Brom-1-methoxy-3.3-dimethylbuten[95)]

Aus 3.3-Dimethylbuten-1 und Brom in abs. CH_3OH.
Ausbeute: 35 % d.Th.

Kp: 76 - 79°C/29 mm Kp: 81 - 82°C/30 mm[95)]

n_D^{23} = 1.4635 n_D^{20} = 1.4588[97)]

9.21.2.4. 1-Methoxy-3.3-dimethylbuten-1

Diese Verbindung konnte nach Lit.[95)] nicht dargestellt werden. Sie wurde wie folgt dargestellt:
Zu 11.0 g (56.4 mMol) 2-Brom-1-methoxy-3.3-dimethylbutan wurden 9 g (0.16 Mol) gepulverte KOH zugegeben. Diese Mischung wurde langsam im Ölbad bis auf 190°C (Badtemperatur) aufgeheizt. Der Enoläther wurde dabei gleichzeitig abdestilliert. Sobald die Destillation aufhörte, wurde höher geheizt und 3 Stunden am Rückfluß gekocht. Danach wurde weiterer Enoläther abdestilliert.
Ausbeute: 5.3 g = 83 % d.Th.

Kp: 93°C/760 mm Kp: 106°C/760 mm[95)]

Am präparativen Gaschromatographen wurde das cis/trans-Gemisch getrennt.

Bedingungen:
Säule: 20 % Trikresylphosphat auf Kieselgur (20 x 2000 mm);
Säulentemperatur: 50°C; Trägergas: He

Erhalten wurden 2.4 g trans-1-Methoxy-3.3-dimethylbuten-1

Kp: 104 - 105°C/760 mm

IR-Spektrum: 6.05 (C=C); 8.17,8.80 (C-O-C);
10.65 μ (HC=CH trans)

NMR-Spektrum: 1.0 ppm Singulett, 9 H; 3.38 ppm Singulett, 3 H; 4.64 ppm Dublett (J_{Vinyl}:13 Hz), 1 H; 6.15 ppm Dublett (J_{Vinyl}: 13 Hz), 1 H.

ca. 0.3 g cis-1-Methoxy-3.3-dimethylbuten-1

IR-Spektrum: 6.03 (C=C); 8.25,9.00 (C-O-C);
13.90 μ (HC=CH cis)

NMR-Spektrum: 1.05 ppm Singulett, 9 H; 3.49 ppm Singulett, 3 H; 4.08 ppm Dublett (J_{Vinyl}:7 Hz), 1 H; 5.55 ppm Dublett (J_{Vinyl}:7 Hz), 1 H.

9.21.2.5. trans-2-tert. Butylcyclopropylmethyläther
analog 9.4.5.3.

Aus trans-1-Methoxy-3.3-dimethylbuten-1 und Diazomethan:

Vorlage im Reagenzglas: ca. 1.5 g trans-1-Methoxy-3.3-dimethylbuten-1, 2 ml abs. Äther und 3 Mikrospatelspitzen $Cu^{I}Cl$. Es wurde die vierfache Diazomethanmenge in jeweils gleichen Ansätzen wie in 9.4.5.3. in die ätherische Lösung eingeleitet. Es wurden also insgesamt 41.2 g (0.4 Mol) N-Nitroso-N-methylharnstoff zersetzt. Täglich wurde ein Ansatz wie unter 9.4.5.3. 9 Stunden lang eingeleitet. Die ätherische Lösung wurde täglich mit Äther auf ca. 3 - 4 ml aufgefüllt und das $Cu^{I}Cl$ erneuert. Nach 5 Tagen betrug das Verhältnis von trans-1-Methoxy-3.3-dimethylbuten-1 zu trans-2-tert. Butylcyclopropylmethyläther 3 : 2.

Das Gemisch wurde gaschromatographisch präparativ an einem Gaschromatographen der Firma Wilkens "Aerograph-P5" getrennt.

Bedingungen:
Säule: 3 m 20 % Trikresylphosphat auf Kieselgur;
Säulentemperatur: 110°C; Trägergas: H_2; Durchfluß: 178 ml/min.

Kp: etwa 110°C/760 mm

NMR-Spektrum: 0.12 ppm - 0.84 ppm Multiplett, 3 H; 0.84 ppm Singulett, 9 H; 2.8 ppm - 3.05 ppm Multiplett, 1 H; 3.20 ppm Singulett, 3 H.

Analyse: $C_8H_{16}O$ (128.22)

ber.:	C:	74.94 %	gef.:	75.00 %
	H:	12.58 %		12.41 %

9.21.3. cis-2-tert. Butylcyclopropylmethyläther
analog 9.4.5.3. bzw. 9.21.2.5.

0.3 g cis-1-Methoxy-3.3-dimethylbuten-1 wurden in etwa 2 ml Äther gelöst und 8 Stunden lang Diazomethan (aus 10.3 g N-Nitroso-N-methylharnstoff) eingeleitet. Die Lösung wurde analytisch gaschromatographisch untersucht. Das Verhältnis von cis-1-Methoxy-3.3-dimethylbuten-1 zu cis-tert. Butylcyclopropylmethyläther betrug 3.46.
Gaschromatographische Bedingungen siehe 9.19.
Die relative Retentionszeit des cis-Cyclopropyläthers beträgt 2.36 (bezogen auf Methylcyclohexan: $t_{rel.} = 1.00$)

9.21.4. 4-Methoxy-3.4-dimethylpenten-1

9.21.4.1. 3.4-Dimethylpenten-1-ol-4[96)]

Ansatz: 22.05 g (0.9 Mol) Magnesium-Flitter (Teilchengröße etwa 1 mm Durchmesser), 27 g (0.3 Mol) α-Methylallylchlorid in 211 g (2.85 Mol) abs. Äther, 11.6 g (0.2 Mol) Aceton in 20 ml abs. Äther.
Ausbeute: 19 g = 83 % d.Th. (bezogen auf Aceton)

Kp: $84^{\circ}C/135$ mm Kp: $95^{\circ}C/200$ mm[96)]

$n_D^{22.5} = 1.4342$ $n_D^{20} = 1.4367$[96)]

9.21.4.2. 4-Methoxy-3.4-dimethylpenten-1
analog 9.8.3.3.

Aus 3.4-Dimethylpenten-1-ol-4, Natriumamid und Methyljodid.

Es wurde 16 Stunden mit Methyljodid am Rückfluß gekocht. Das Produkt war noch schwach mit Alkohol verunreinigt. Der Äther wurde präparativ am Gaschromatographen abgetrennt.
Gaschromatographische Bedingungen: siehe 9.21.1.5.
Ausbeute: 69 % d.Th.

Kp: 74°C/126 mm $n_D^{22.5}$ = 1.4199

IR-Spektrum: 3.28 (HC=C); 6.10 (C=C); 7.28,7.35 ($C(CH_3)_2$); 9.25 (C-O-C); 10.02,11.00 μ ($HC=CH_2$)

NMR-Spektrum: 0.80 ppm Singulett und 0.92 ppm Dublett (J= 2 Hz), 9 H; 1.82 - 2.37 ppm Multiplett, 1 H; 2.92 ppm Singulett, 3 H; 4.42 ppm - 4.82 ppm Dublett (J= 13 Hz), 2 H; 5.13 ppm - 5.75 ppm Multiplett, 1 H.

Analyse: $C_8H_{16}O$ (128.2)

ber.: C: 74.94 % gef.: 75.06 %
H: 12.58 % 12.78 %

9.21.5. trans- γ-tert. Butylallylmethyläther

9.21.5.1. γ-tert. Butylallylbromid[97)]

Aus 4.4-Dimethylpenten-1[98)] (Fluka-Präparat) und N-Bromsuccinimid (Schuchardt-Präparat) mit Benzoylperoxid in Tetrachlorkohlenstoff.
Ausbeute: 75 % d.Th.

Kp: 67.5°C/37 mm Kp: 61.5 - 62°C/28 mm[49)]

n_D^{21} = 1.4693 n_D^{25} = 1.4668[49)]

Das Produkt ist zu 16 % mit α-tert. Butylallylbromid verunreinigt[49)].

9.21.5.2. trans-γ-tert. Butylallylmethyläther

2.5 g (0.014 Mol) Bromidgemisch aus 9.21.5.1. wurden mit 30 ml Methanol und 4 g (0.04 Mol) $KHCO_3$ unter Rühren 12 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit 30 ml Wasser versetzt. Es wurde vier Mal mit je 15 ml Pentan ausgeschüttelt. Die vereinigten Pentanextrakte wurden mit Wasser gewaschen und danach über K_2CO_3 getrocknet. Das Pentan wurde über eine 20 cm Vigreux-Kolonne abdestilliert. Aus dem Rückstand wurde gaschromatographisch präparativ der trans-γ-tert. Butylallylmethyläther abgetrennt.
Gaschromatographische Bedingungen: siehe 9.21.1.5.
Ausbeute: 1.0 g = 56 % d.Th. gaschromatographisch rein

Kp: etwa 110°C/760 mm; $n_D^{22.5}$ = 1.4142

IR-Spektrum: 6.00 (C=C); 8.95 (C-O-C); 10.30 μ (HC=CH trans)

NMR-Spektrum: 0.95 ppm Singulett, 9 H; 3.00 ppm Singulett, 3 H; 3.52 ppm Dublett (J= 4.5 Hz), 2 H; 4.75 ppm - 5.48 ppm Multiplett (J_{Vinyl}:14.5 Hz), 2 H.

Auf Grund der Kopplungskonstante der beiden Vinylprotonen von 14.5 Hz ist dem Äther die trans-Konfiguration zuzuordnen (siehe auch 9.21.6.5.).

Analyse: $C_8H_{16}O$ (128.22)

ber.:	C:	74.94 %	gef.:	74.47 %
	H:	12.58 %		12.24 %

9.21.6. cis-γ-tert. Butylallylmethyläther

9.21.6.1. Gemisch von 2.2-Dichlor-3.3-dimethylbutan und 2-Chlor-3.3-dimethylbuten-1[99)100)]

Aus PCl_5 und Pinakolon

Ausbeute: 43 % d.Th. Dichlorid Fp: 151-152°C Fp: 151-152°C[99)]
17 % d.Th. Monochlorid Kp: 97 - 99°C/760 mm
Kp: 97 - 99°C/760 mm[99)]

9.21.6.2. tert. Butylacetylen[99)-102)]

Aus gepulverter KOH und dem Gemisch aus 9.21.6.1.
Ausbeute: 80 % d.Th.

Kp: 36 - 38°C/760 mm Kp: 36.4 - 37.8°C/768 mm[99)]

n_D^{21} = 1.3740 n_D^{20} = 1.3750

9.21.6.3. 4.4-Dimethylpentin-2-ol-1[99)]

Ansatz: 18 g (0.78 Mol) Magnesium-Späne, 80 g (0.73 Mol) Äthylbromid in 400 ml abs. Äther (zur Darstellung des Grignards), 55 g (0.67 Mol) tert. Butylacetylen. Es wurde gasförmiger Formaldehyd (dargestellt durch Erhitzen von Paraformaldehyd auf 180°C) mit N_2 in die ätherische Lösung so lange eingeleitet, bis sich der Acetylengrignard aufgelöst hatte.
Ausbeute: 39 g = 52 % d.Th.

Kp: 65 - 67°C/13 mm Kp: 71.6°C/18 mm[99)]

n_D^{20} = 1.4425 $n_D^{21.5}$ = 1.4427[99)]

9.21.6.4. cis-γ-tert. Butylallylalkohol[100)]

8.0 g (71 mMol) 4.4-Dimethylpentin-2-ol-1 wurden in 20 ml n-Hexan gelöst und dazu 0.4 g Katalysator (Pd auf $CaCO_3$) gegeben. Es wurde unter Normaldruck bei Zimmertemperatur so lange hydriert bis 1317 ml (59 mMol) aufgenommen waren. Die Reaktion wurde abgebrochen, weil kein Acetylenalkohol mehr vorhanden war (gaschromatographische Prüfung). Das n-Hexan wurde bei 130 Torr abdestilliert und der Rückstand fraktio-

niert.
Ausbeute: 2.9 g = 36 % d.Th.

Kp: 65°C/13 mm

n_D^{20} = 1.4393

Kp: 73.5 - 74°C/20 mm[100)]

n_D^{20} = 1.4390[100)]

9.21.6.5. cis-γ-tert. Butylallylmethyläther analog 9.8.3.3.

Aus cis-γ-tert. Butylallylalkohol, Natriumamid und Methyljodid. Es wurde 24 Stunden mit Methyljodid am Rückfluß gekocht. Das Pentan mit überschüssigem Methyljodid wurde über eine 30 cm Vigreux-Kolonne abdestilliert und der Rückstand gaschromatographisch präparativ getrennt.
Gaschromatographische Bedingungen:
Säule: 3 m 20 % Trikresylphosphat auf Kieselgur;
Säulentemperatur: 105 - 110°C; Durchfluß: 173 ml/min H_2
Gerät: Präp. Gaschromatograph der Firma Wilkens "Aerograph-P5"

Der cis-Äther war noch mit 5 % trans-Äther verunreinigt.
Ausbeute: etwa 200 mg

Kp: etwa 110°C/760 mm

NMR-Spektrum: 1.09 ppm Singulett, 9 H; 3.24 ppm Singulett, 3 H; 3.98 ppm Dublett (J= 4.5 Hz), 2 H; 4.93 ppm - 5.56 ppm Multiplett (J_{Vinyl}:12 Hz), 2 H.

Auf Grund der kleineren Kopplungskonstante der beiden Vinylprotonen von 12 Hz, verglichen mit der aus Versuch 9.21.5.2., ist dem Äther die cis-Konfiguration zuzuordnen.

Analyse: $C_8H_{16}O$ (128.22)

ber.:	C:	74.94 %	gef.: 75.19 %
	H:	12.58 %	13.01 %

9.21.7. tert. Butylallen

9.21.7.1. α-tert. Butylpropargyltosylat analog Lit.[103)]

10.2 g (0.091 Mol) α-tert. Butylpropargylalkohol (s.9.21.1.3.) wurden in 61 ml trockenem Pyridin gelöst, und die Lösung wurde auf -10°C abgekühlt. Innerhalb von 1.5 Stunden wurden dann spatelweise 20.9 g (0.091 Mol) frisch umkristallisiertes p-Tosylchlorid unter Rühren zugegeben. Nach der Zugabe wurden weitere 36 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Pyridinhydrochlorid war ausgefallen. Die Mischung wurde auf 120 ml konz. HCl und 150 g Eis gegeben. Die wässrige Lösung wurde fünf Mal mit je 70 ml Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherextrakte wurden zwei Mal mit je 100 ml 2n HCl, danach mit 150 ml gesättigter $NaHCO_3$-Lösung gewaschen. Getrocknet wurde über $CaCl_2$. Nach dem Abziehen des Äthers am Rotavapor blieb ein gelbliches Öl zurück, das beim Stehen im Kühlschrank durchkristallisierte. Es wurde zwei Mal in Pentan umkristallisiert.

Ausbeute: 21.7 g = 90 % d.Th.

Fp: 48 - 49°C

IR-Spektrum: 3.10 (HC≡C); 4.76 (C≡C); 6.30 (arom. C=C); 8.53 μ (SO_2-O)

NMR-Spektrum: 1.01 ppm Singulett, 9 H; 2.20 ppm Dublett (J= 2 Hz), 1 H; 2.42 ppm Singulett, 3 H; 4.68 ppm Dublett (J= 2 Hz), 1 H; 7.20 ppm - 7.92 ppm Multiplett, 4 H.

Analyse: $C_{14}H_{18}O_3S$ (266.28)

ber.:	C:	63.14 %	gef.: 63.22 %
	H:	6.81 %	6.65 %

9.21.7.2. tert. Butylallen

10.0 g (37.6 mMol) α -tert. Butylpropargyltosylat wurden in 50 ml abs. Äther gelöst und zu einer Suspension von 2.5 g (61 mMol) $LiAlH_4$ in 75 ml Äther zugetropft. Die Mischung wurde 20 Stunden am Rückfluß gekocht und anschließend nacheinander mit 2.5 ml Wasser, 2.5 ml 15 %iger NaOH und 7.5 ml Wasser so zersetzt, daß die Temperatur nie über +5°C stieg. Der Hydroxidniederschlag wurde abgesaugt und mit Äther ausgewaschen. Die vereinigten Ätherextrakte wurden über K_2CO_3 getrocknet. Nach dem Abdestillieren wurde der Ätherrückstand am präparativen Gaschromatographen getrennt. Das Rohprodukt war nur mit 8 % (wahrscheinlich Neopentylacetylen) verunreinigt.

Gaschromatographische Bedingungen:
Säule: 20 % Trikresylphosphat auf Kieselgur (20 x 2000 mm);
Säulentemperatur: 60°C; Trägergas: He
Ausbeute: 1.5 g = 41 % d.Th. gaschromatographisch rein

Kp: 78°C/760 mm

IR-Spektrum: 5.12 μ (C=C=C)

NMR-Spektrum: 1.02 ppm Singulett, 9 H; 4.64 ppm schwach aufgespaltenes Dublett, 2 H; 4.93 ppm - 5.23 ppm Multiplett, 1H.

Analyse: C_7H_{12} (96.17)

ber.:	C:	87.42 %	gef.:	87.34 %
	H:	12.58 %		12.75 %

Anfangs wurde versucht, das tert. Butylallen durch Abspaltung von HBr mit KOH in Äthanol aus 2.3-Dibrom-4.4-dimethylpentan[104] darzustellen, wie es in der Literatur durch F. Alexejewa[105] beschrieben ist. Die Substanz, die abgetrennt wurde, war Methyl-tert.butylacetylen.

Kp: 76°C/760 mm

NMR-Spektrum: 1.16 ppm Singulett, 9 H; 1.71 ppm Singulett, 3 H. Das Spektrum stimmt mit dem von T.L.Jacobs[106] überein. Das IR-Spektrum zeigt keine C≡C Bande.

9.21.8. 2-Methoxy-2.3-dimethylpentan

9.21.8.1. 2.3-Dimethylpentanol-2[107]

Aus sek. Butylmagnesiumbromid und Aceton in abs. Äther.
Ausbeute: 22 % d.Th. (bezogen auf Aceton)

Kp: 65 - 67°C/50 mm Kp: 129 - 130°C/760 mm[107]

$n_D^{22.5}$ = 1.4252 n_D^{20} = 1.4262

9.21.8.2. 2-Methoxy-2.3-dimethylpentan

4.4 g (0.038 Mol) 2.3-Dimethylpentanol-2 wurden mit 10 ml trockenem Benzol verdünnt. Dazu wurden 1.48 g (0.038 g -Atom) Kalium gegeben und drei Stunden am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das Benzol am Rotavapor abgezogen. Zum trockenen, festen Rückstand wurden 16.2 g (0.114 Mol) Methyljodid zugetropft und 15 Stunden am Rückfluß gekocht. Das Gemisch wurde mit 10 ml Pentan verdünnt und der Niederschlag abfiltriert. Der Niederschlag wurde noch zwei Mal mit je 10 ml Pentan gewaschen. Das Pentan wurde über eine 20 cm Vigreux-Kolonne abdestilliert und aus dem Rückstand gaschromatographisch präparativ der Äther abgetrennt.
Gaschromatographische Bedingungen: siehe 9.21.1.5.
Ausbeute: 4.0 g = 81 % d.Th. Rohprodukt
2.0 g = 41 % d.Th. gaschromatographisch rein

Kp: 128°C/760 mm; $n_D^{22.5}$ = 1.4103

IR-Spektrum: 7.28,7.37 ($C(CH_3)_2$); 8.76,9.24 μ (C-O-C)

NMR-Spektrum: 0.62 ppm - 1.97 ppm Multiplett, 15 H;
2.88 ppm Singulett, 3 H.

Analyse: $C_8H_{18}O$ (130.23)

ber.:	C:	73.78 %	gef.:	73.54 %
	H:	13.93 %		13.48 %

9.21.9. 3-Methoxy-2.2-dimethylpentan

Diese Verbindung wurde durch Hydrierung von α-tert. Butylallylmethyläther erhalten, aber nicht isoliert. Etwa 100 mg α-tert. Butylallylmethyläther wurden in 2 ml Pentan gelöst, und dazu eine Mikrospatelspitze PtO_2 gegeben. Es wurde bei Normaldruck und Raumtemperatur hydriert. Das Gaschromatogramm zeigte zwei Peaks, wobei einer Ausgangsprodukt war und der zweite der hydrierte Äther sein sollte.
Gaschromatographische Bedingungen: siehe 9.19.
Retentionszeit des hydrierten Äthers 10.8 min
Retentionszeit des Ausgangsproduktes 8.3 min

9.21.10. 5-Methoxy-2.2-dimethylpentan
analog 9.21.9.

Es wurden etwa 100 mg γ-tert. Butylallylmethyläther in 2 ml Pentan vorgelegt.
Retentionszeit des hydrierten Äthers 17.5 min
Retentionszeit des Ausgangsproduktes 20.9 min

9.22. N-Nitroso-N-(trans- γ -tert.butylallyl)-harnstoff

9.22.1. γ-tert. Butylallylbromid siehe 9.21.5.1.

9.22.2. γ-tert. Butylallylazid
analog 9.5.4. und Lit.[70)]

Ansatz: 8.5 g (0.13 Mol) Natriumazid in 100 ml Diäthylenglykolmonoäthyläther und 18 ml Wasser, 18.7 g (0.105 Mol) Bromidgemisch aus 9.21.5.1.. Es wurde 17 Stunden bei 95°C Badtemperatur

lann weitere 24 Stunden bei 105°C erhitzt, vier Mal mit je 50 ml Äther ausgeschüttelt und die Lösung nach dem Trocknen bis auf ca. 25 ml eingeengt. Das rohe Azid wurde sofort weiter verarbeitet.

9.22.3. trans- γ-tert. Butylallylamin
analog 9.5.5.

Ansatz: 15 g (0.4 Mol) $LiAlH_4$ in 100 ml abs. Äther, rohe Azidlösung aus 9.22.2.. Es wurde nacheinander mit 15 ml Wasser, 15 ml 15 %ige NaOH und 45 ml Wasser zersetzt. Beim Destillieren wurden zwei Fraktionen erhalten:

Fraktion I:	Kp: 31.5°C/47 mm	0.9 g
Fraktion II:	Kp: 51 - 53°C/28 mm	3.5 g

IR-Spektrum der Fraktion II: 3.00,3.10 (NH_2); 6.05 (C=C); 10.30 μ (HC=CH trans)

Fraktion II sollte das trans- γ-tert. Butylallylamin sein und die Fraktion I ein Gemisch aus α- und γ-tert. Butylallylamin.
Gesamtausbeute: 4.4 g = 39 % d.Th. (bezogen auf Bromid)

9.22.4. trans- γ-tert. Butylallylharnstoff
analog Lit.[9)72)]

Aus trans- γ-tert. Butylallylamin und Kaliumcyanat.
Ausbeute: 62 % d.Th. (nach Umkristallisation in Essigester/Petroläther)

Fp: 111 - 113°C

IR-Spektrum: 2.95,3.12 (NH,NH_2); 3.31 (HC=C); 6.05 (C=O); 10.30 μ (HC=CH trans)

Analyse: $C_8H_{16}N_2O$ (156.22)

ber.:	C:	61.50 %	gef.:	61.33 %
	H:	10.32 %		9.92 %
	N:	17.93 %		17.92 %

9.22.5. N-Nitroso-N-(trans- γ -tert.butylallyl)-harnstoff analog Lit.[32] und 9.1.4.

Ansatz: 2.7 g (17.3 mMol) γ-tert. Butylallylharnstoff, 23 ml Eisessig, 10 ml Acetanhydrid, 1.82 g (26.0 mMol), $NaNO_2$ in 5.5 ml Wasser. Nach dem Zutropfen wurde mit 130 ml Eiswasser verdünnt. Der Nitrosoharnstoff fiel sofort aus. Er wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Im Filtrat fielen nach Zugabe von weiteren 500 ml Wasser noch 170 mg Nitrosoharnstoff aus. Der Nitrosoharnstoff wurde nicht umkristallisiert.
Ausbeute: 1.75 g = 55 % d.Th.

Fp: 92 - 93°C

IR-Spektrum: 2.92,3.06 (NH_2); 3.30 (HC=C); 5.80 (C=O); 6.80 (N=N=O); 10.40 μ (HC=CH trans)

Analyse: $C_8H_{15}N_3O_2$ (185.22)

ber.:	C:	51.87 %	gef.:	51.57 %
	H:	8.16 %		8.17 %
	N:	22.69 %		22.68 %

9.23. Umsetzung des N-Nitroso-N-(trans- γ -tert.butylallyl)-harnstoffs

Die Umsetzung der Ansätze 26 - 30 wurde wie die der Ansätze 21 - 25 unter 9.18. durchgeführt. Die Umsetzungstemperatur betrug 22°C und die Reaktionszeit 17 Stunden.

9.24. Gaschromatographische Analyse

Methodik, Bedingungen und relative Retentionszeiten der Endprodukte α-tert. Butylallylmethyläther, 4-Methoxy-3.4-dimethylpenten-1 und trans- γ-tert. Butylallylmethyläther siehe unter 9.19.

9.25. Vergleichssubstanzen

α-tert. Butylallylmethyläther siehe 9.21.1.
4-Methoxy-3.4-dimethylpenten-1 siehe 9.21.4.
trans- γ-tert. Butylallylmethyläther siehe 9.21.5.

9.26.1. trans- γ-tert. Butylallylakohol
analog Lit.[108]

Zu der blauen Lösung von 40 g (1.74 g-Atom) Natrium in 1200 ml flüssigem Ammoniak wurden 26.0 g (0.23 Mol) 4.4-dimethylpentin-2-ol-1 (siehe 9.21.6.1. bis 9.21.6.3.) unter Rühren zugetropft. Die Lösung wurde über Nacht gerührt. Dann wurde vorsichtig NH_3/H_2O zugetropft bis die blaue Farbe verschwand. Die Reaktion entwickelte sich zu heftig und ein Teil des Produktes spritzte aus dem Kolben, bevor die Reaktion wieder unter Kontrolle gebracht werden konnte. Der Ammoniak entwich über Nacht. Der Rückstand wurde bis zum völligen Auflösen mit Wasser versetzt, ausgeäthert und aufgearbeitet.
Ausbeute: 9.5 g = 36 % d.Th.
Die geringe Ausbeute ist auf den Verlust während der Reaktion zurückzuführen (s.o.).

Kp: 66°C/15 mm Kp: 71.2 - 72.7°C/20 mm[100]

n_D^{25} = 1.4352 n_D^{25} = 1.4360

9.26.2. trans- γ-tert. Butylallyltosylat
analog Lit.[109]

1.14 g (10 mMol) γ-tert. Butylallylalkohol, 0.4 g (10 mMol) gepulverte NaOH, 2.1 g (11 mMol) p-Toluolsulfonylchlorid wurden unter Eiskühlung eine halbe Stunde, dann bei Raumtemperatur eine weitere Stunde gerührt. Die Mischung wurde über das Wochenende im Kühlschrank stehengelassen. Das Gemisch wurde mit 30 ml Äther ausgewaschen und das NaCl abfiltriert. Der

Äther wurde am Rotavapor abgezogen. Das zurückgebliebene Öl wurde mit 3 ml n-Pentan versetzt und daraus das Tosylat ausgefroren.

Ausbeute: 2.5 g = 92 % d.Th.

Fp: 29 - 30°C

IR-Spektrum: 3.30 (HC=C); 6.04 (C=C); 6.24 (arom. C=C); 7.35,8.43,8.52 (SO_2-O); 10.30 μ (HC=CH trans)

NMR-Spektrum: 0.95 ppm Singulett, 9 H; 2.45 ppm Singulett, 3 H; 4.45 ppm Dublett (J= 5.5 Hz), 2 H; 5.06 ppm - 5.93 ppm Multiplett ($J_{transVinyl}$: 15.5 Hz), 2 H; 7.19 ppm - 8.01 ppm Multiplett, 4 H.

Wie das NMR-Spektrum zeigte, war das Tosylat noch mit geringen Mengen p-Tosylchlorid verunreinigt.

9.27. Methanolyse des trans- γ-tert. Butylallyltosylats

268 mg (1 mMol) trans- γ-tert. Butylallyltosylat wurden in 8 ml abs. Methanol gelöst. Dazu wurden 1.5 g $NaHCO_3$ (18 mMol) und 0.064 ml (0.5 mMol) Methylcyclohexan als Standard-Substanz gegeben. Die Mischung wurde 16 Stunden unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt. Die Lösung wurde dann mit 8 ml Wasser verdünnt und mit 2.5 ml Pentan ausgeschüttelt. Die Pentanlösung wurde mit 3 ml Wasser gewaschen und über K_2CO_3 getrocknet.

9.28. Gaschromatographische Analyse

Methodik, Bedingungen und relative Retentionszeiten der Endprodukte α-tert. Butylallylmethyläther, 4-Methoxy-3.4-dimethylpenten-1 und trans- γ-tert. Butylallylmethyläther siehe unter 9.19.

9.29. Vergleichssubstanzen

siehe unter 9.25.

9.30. N-Nitroso-N-(α -tert.butylallyl)-methylurethan

9.30.1. α-tert. Butylpropargylamin analog Lit.[110]

In einem 500 ml Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Trockeneisrückflußkühler wurden 150 ml Ammoniak kondensiert. Im Ammoniak wurde eine Spatelspitze $Fe^{III}(NO_3)_3$ gelöst. Zu dieser Lösung wurde in kleinen Anteilen 1.9 g (0.083 g-Atom) Natrium gegeben und eine halbe Stunde gerührt. Die tiefblaue Lösung färbte sich grauschwarz. Unter Stickstoff wurden 21.7 g (0.083 Mol) α-tert. Butylpropargyltosylat (siehe 9.21.7.1.) in 110 ml abs. Äther zugetropft. Nach einstündigem Rühren wurde das Kältebad entfernt und über Nacht weitergerührt, wobei der Ammoniak verdampfte. Ein gelblicher Niederschlag hatte sich gebildet. Die Mischung wurde mit 50 ml Äther verdünnt und der Niederschlag abgesaugt. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand über eine 15 cm Vigreux-Kolonne fraktioniert.

Ausbeute: 7 g = 77 % d.Th.

Kp: 69 - 70°C/99 mm

IR-Spektrum: 3400,3320 (NH_2); 2115 cm^{-1} (C≡C);

NMR-Spektrum: 0.95 ppm Singulett, 9 H; 1.22 ppm Singulett, 2 H; 2.18 ppm Dublett (J= 2 Hz), 1 H; 3.15 ppm Dublett (J= 2 Hz), 1 H.

Analyse: $C_7H_{13}N$ (111.18)

ber.:	C:	75.61 %	gef.: 75.93 %
	H:	11.79 %	11.92 %
	N:	12.60 %	11.95 %

9.30.1.1. N- α-tert. Butylpropargyl-p-toluolsulfonamid analog Lit.[111]

0.5 ml des Amins wurden im Reagenzglas mit 2 ml 2n NaOH versetzt und dazu 300 mg p-Tosylchlorid gegeben. Nach fünfminütigem Schütteln fiel das Sulfonamid aus. Es wurde mit Wasser gewaschen.

Fp: 156 - 157°C (Benzol)

IR-Spektrum: 3.06,3.10 (NH, HC≡C); 6.26 (C=C arom.); 8.63 μ (SO_2-O)

Analyse: $C_{14}H_{19}NSO_2$ (265.30)

ber.:	C:	63.38 %	gef.:	63.57 %
	H:	7.22 %		7.11 %
	N:	5.28 %		4.61 %

9.30.2. α-tert. Butylallylamin

4.4 g (39.7 mMol) α-tert. Butylpropargylamin wurden in 15 ml n-Hexan gelöst und dazu wurden 2 Spatelspitzen methanolfeuchtes Raney-Nickel gegeben. Es wurde bei Raumtemperatur unter Normaldruck so lange hydriert bis 1014 ml (45 mMol) Wasserstoff aufgenommen waren. Die Hydrierung mußte nach Aufnahme der theoretischen Menge Wasserstoff (885 ml) fortgesetzt werden, da das NMR-Spektrum noch 17 % α-tert.Butylpropargylamin anzeigte. Nach dem Abfiltrieren vom Raney-Nickel wurde über eine 1 m Drehbandkolonne abfraktioniert.
Ausbeute: 2.5 g = 56 % d.Th.

Kp: 121°C/760 mm

IR-Spektrum: 2.98,3.06 (NH_2); 3.28 (HC=C); 6.12 (C=C); 10.08,10.95 μ (HC=CH_2)

NMR-Spektrum: 0.87 ppm Singulett, 9 H; 1.02 ppm Singulett, 2 H; 2.93 ppm Dublett (J= 7 Hz), 1 H; 4.86 ppm - 5.25 ppm Multiplett, 2 H; 5.56 ppm - 6.17 ppm Multiplett, 1 H.

Analyse: $C_7H_{15}N$ (113.20)

ber.:	C: 74.27 %	gef.:	74.25 %
	H: 13.36 %		13.24 %
	N: 12.37 %		11.96 %

Versuche, das α-tert. Butylallylamin über das Oxim des β-Chloräthyl-tert.butylketons[112] des tert. Butylvinylketons (analog Lit.[112)113)]) oder des β-Dimethylaminoäthyl-tert. butylketons (analog Lit.[114)115)]) durch Reduktion mit $LiAlH_4$ und anschließender Eliminierung von HCl bzw. Dimethylamin darzustellen, schlugen fehl, da die Oxime nicht erhalten wurden. Auch die reduktive Aminierung des β-Dimethylaminoäthyl-tert.butylketons mit Raney-Nickel/Methanol im Autoklaven bei Raumtemperatur und 160°C schlug fehl. Es wurde weiter vergeblich versucht, das Amin durch Leuckart-Wallach-Reaktion über das β-Chloräthyl-tert.butylketon darzustellen. Ebenfalls zeigte die Addition von tert. Butylmagnesiumchlorid an 3-Dimethylaminopropionsäurenitril[116] und anschließende Reduktion mit $LiAlH_4$ keinen Erfolg.

9.30.3. N- α-tert. Butylallylmethylurethan
analog Lit.[82)83)]

Ansatz: 2.34 g (20.7 mMol) α-tert. Butylallylamin, 2.44 g (25.9 mMol) Chlorameisensäuremethylester, 1.04 g (25.9 mMol) NaOH in 2 ml Wasser, 7 ml Äther.
Ausbeute: 2.5 g = 70 % d.Th.

Kp: 87°C/7 mm

IR-Spektrum: 3.02 (NH); 3.25 (HC=C); 5.86 (C=O); 6.10 (C=C); 8.22,8.53 (C-O-C); 10.08,10.90 μ ($HC=CH_2$)

NMR-Spektrum (nach Behandlung mit D_2O):
0.92 ppm Singulett, 9 H; 3.61 ppm Singulett, 3 H;
3.88 ppm Dublett (J= 6 Hz), 1 H; 4.63 ppm Singulett, HOD;
4.92 ppm - 5.31 ppm Multiplett, 2 H; 5.53 ppm - 6.11 ppm
Multiplett, 1 H.

Analyse: $C_9H_{17}O_2N$ (171.23)

ber.:	C:	63.13 %	gef.:	63.10 %
	H:	10.00 %		9.59 %
	N:	8.18 %		8.03 %

9.30.4. N-Nitroso-N- α -tert.butylallylmethylurethan
analog Lit.[82)]

Es wurden 1.71 g (10 mMol) N- α -tert. Butylallylmethylurethan in 15 ml abs. Äther gelöst. Dazu wurden 2.3 g geglühtes Natriumacetat gegeben. Unter Eiskühlung und Rühren wurden 1.4 g (15 mMol) N_2O_4 in 6 ml Äther zugetropft. Nach dreistündigem Rühren wurde eine kleine Probe entnommen und davon ein IR-Spektrum aufgenommen. Es zeigte noch eine sehr starke NH-Bande. Es wurde deshalb erneut 1 g N_2O_4 in 3 ml Äther und etwa 0.5 g NaOAc zugegeben. Im Abstand von 3 Stunden wurden Proben entnommen und so die Reaktion IR-spektroskopisch kontrolliert. Sie wurde abgebrochen, nachdem die Intensität der NH-Bande nicht mehr geringer wurde. Es wurde noch zwei Mal je 1g N_2O_4 in 3 ml Äther und je etwa 0.5 g Natriumacetat zugegeben. Die gesamte Reaktionszeit betrug 14 Stunden. Danach wurde vom Natriumacetat abgesaugt und die ätherische Lösung (etwa 35 ml) zwei Mal mit je 20 ml Wasser, drei Mal mit je 10 ml kaltgesättigter $NaHCO_3$-Lösung und zum Schluß zwei Mal mit je 20 ml Wasser gewaschen. Getrocknet wurde über Na_2SO_4. Der Äther wurde am Rotavapor wegen Zersetzungsgefahr nicht ganz vollständig abgezogen. Es blieb eine gelbliche Lösung zurück. Die Nitrosourethanlösung wurde sofort umgesetzt.
Ausbeute: etwa 36 %

9.31. Umsetzung des N-Nitroso-N-(α -tert.butylallyl)-methylurethans

Die Umsetzung der Ansätze 31 - 35 wurde wie die der Ansätze 21 - 25 unter 9.18. durchgeführt. Es wurden jedoch je 400 mg des Nitrosourethans, das noch etwas Äther enthielt (etwa 100 mg) in der entsprechenden Menge Methanol zugetropft. Als Standard-Substanz wurde je 0.073 ml (0.5 mMol) tert. Butylallyläther zugegeben. Die Reaktionstemperatur betrug 21°C und die Reaktionsdauer 17 Stunden. Der Ansatz 31 ($NaHCO_3$) wurde 96 Stunden gerührt, dann aufgearbeitet.

9.32. Gaschromatographische Analyse

Die Analyse wurde mit einem "Perkin-Elmer-F6"-Gerät durchgeführt. Methodik siehe unter 9.3.
Gaschromatographische Bedingungen:
Säule: 100 m Polypropylenglykol (Golay)"7G-3";
Säulentemperatur: 55°C; Flammenionisationsdetektor

Substanz	abs. Retentionszeit (min)
tert. Butylallyläther (Standard)	22.65
α -tert. Butylallylmethyläther	26.10
4-Methoxy-3.4-dimethylpenten-1	43.80
trans- γ -tert. Butylallylmethyläther	51.50
cis- γ -tert. Butylallylmethyläther	57.10

9.33. Vergleichssubstanzen
siehe unter 9.21.

9.34. α -tert. Butylallyltosylat
analog Lit.[103)]

Ansatz: 350 mg (3.07 mMol) α -tert. Butylallylalkohol (siehe 9.21.1.4.), 2 ml trockenes Pyridin, 583 mg (3.07 mMol) frisch

umkristallisiertes p-Toluolsulfonylchlorid. Das Tosylat wurde aus Pentan ausgefroren.

Ausbeute: 280 mg = 28 % d.Th.

Fp: etwa 10°C

IR-Spektrum: 3.28 (HC=C); 6.10 (C=C); 6.25 (C=C arom.); 7.36,8.53 (SO_2-O); 10.08,10.96 μ ($HC=CH_2$)

NMR-Spektrum: 0.89 ppm Singulett, 9 H; 2.40 ppm Singulett, 3 H; 4.52 ppm Dublett (J= 7 Hz), 1 H; 4.86 ppm - 5.98 ppm Multiplett, 3 H; 7.09 ppm - 7.78 ppm Multiplett, 4 H.

9.35. Methanolyse des α-tert. Butylallyltosylats analog 9.27.

Ansatz: 259 mg (0.97 mMol) α-tert. Butylallyltosylat in 8 ml abs. CH_3OH, 1.5 g (18 mMol) $NaHCO_3$, 0.064 ml (0.5 mMol) Methylcyclohexan als Standardsubstanz. Es wurde 24 Stunden verührt.

9.36. Gaschromatographische Analyse

Methodik, Bedingungen und relative Retentionszeiten der Endprodukte α-tert. Butylallylmethylether, 4-Methoxy-3.4-dimethylpenten-1 und trans- β-tert. Butylallylmethylätner siehe unter 9.19.

9.37. Vergleichssubstanzen siehe unter 9.21.

9.38. Spektroskopische Untersuchungen und Schmelzpunkte

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Infracord-Gerät und die NMR-Spektren mit einem Varian-A60-Gerät aufgenommen. Die NMR-Proben waren etwa 10 %ige CCl_4-Lösungen. Die angegebenen Schmelzpunkte wurden mit dem Kofler-Heizmikroskop bestimmt und sind nicht korrigiert.

10. Literaturverzeichnis

1) P.B.D. De la Mare in
P.De Mayo, Molecular Rearrangements, Part 1,
Int. Publ., New York 1963

2) E.J. Corey, R.F. Atkinson
J.Org.Chem. 29, 3703 (1964)

3) C.H. De Puy et al.
J.Amer.chem.Soc. 87, 4007 (1965)

4) R.B. Woodward, R. Hoffmann
ibid. 87, 395 (1965)

5) H.C. Longuett-Higgins, E.W. Abrahamson
ibid. 87, 2045 (1965)

6) K. Fukui
Tetrahedr. Lett. 1965, 2009

7) W. Kirmse, H. Schütte
J.Amer.chem.Soc. 89, 1284 (1967)

8) W. Kirmse, H. Schütte
Chem. Ber. 101, 1674 (1968)

9) H. Schütte
Dissertation, Marburg 1966

10) W. Weisheit
Dissertation, Marburg 1967

11) J.D. Roberts, V.C. Chambers
J.Amer.chem.Soc. 73, 3176, 5034 (1951)

12) E.F. Cox, M.C. Caserio, M.S. Silver, J.D. Roberts
ibid. 83, 2719 (1961)

13) C.H. De Puy
141st National Meeting of the American Chemical Society,
Washington, D.C., March 1962, page 1

14) J.A. Landgrebe, D.E. Applequist
J.Amer.chem.Soc. 86, 1536 (1964)

15) J. Sonnenberg, S. Winstein
J.Org.Chem. 27, 748 (1962)

16) P.S. Skell, S.R. Sandler
J.Amer.chem.Soc. 80, 2024 (1958)
17) S.J. Cristol, R.M. Sequeira, C.H. De Puy
ibid. 87, 4007 (1965)
18) P. Pettit
ibid. 82, 1972 (1960)
19) P. Lipp, J. Buchkremer, H. Seeles
Liebigs Ann.Chem. 499,1 (1932)
20) N.Kishner
J.Russ.Phys.Chem.Soc. 37, 316 (1905)
21) D.E. Applequist, G.F. Fanta
J.Amer.chem.Soc. 82, 6393 (1960)
22) J.E. Hodgkins, R.I. Flores
J.Org.Chem. 28, 3356 (1963)
23) R. Huisgen
Angew. Chem. 67, 439 (1955)
24) E.A. Werner
J.Chem.Soc. (London) 115, 1093 (1919)
25) F. Arndt, J. Amende
Angew. Chem. 43, 444 (1930)
26) H. Zollinger
Azo and Diazo Chemistry, Int. Publ. New York 1961
27) W. Kirmse, G. Wächtershäuser
Liebigs Ann. Chem. 707, 44 (1967)
28) A. Hantzsch, M. Lehmann
Ber. dtsch. chem. Ges. 35, 897 (1902)
29) T.K. Tandy jr., W.M. Jones
J. Org. Chem. 30, 4257 (1965)
30) H. Rinkler
Dissertation, Marburg 1964
31) W.M. Jones, J.M. Wilson jr., F.B. Tutwiler
J.Amer.chem.Soc. 85, 3309 (1963)
32) W.M. Jones, M.H. Grasley, W.S. Brey jr.
ibid. 85, 2754 (1963)

33) W.M. Jones, M.H. Grasley, D.G. Baarda
ibid. 86, 912 (1964)
34) M. Hanack, Sungzong Kang, Jürgen Häffner, Klaus Görler
Liebigs Ann. Chem. 690, 98 (1965)
35) K.L. Servis, J.D. Roberts
J.Amer.chem.Soc. 86, 3773 (1964)
36) J.D. Roberts, R.H. Mazur
ibid. 73, 2509 (1951)
37) E. Renk, J.D. Roberts
ibid. 83, 878 (1961)
38) M.S. Silver, M.C. Caserio, H.E. Rice, J.D. Roberts
ibid. 83, 3671 (1961)
39) J.D. Roberts, C.C. Lee, W.H. Saunders jr.
ibid. 76, 4501 (1954)
40) D.J. Cram, J.E. Carty
ibid. 79, 2866 (1957)
41) B.M. Benjamin, H.J. Schaeffer, C.J. Collins
ibid. 79, 6160 (1957)
42) A. Streitwieser jr.
J. Org. Chem. 22, 861 (1957)
43) J. Bayless, L. Friedmann, J.A. Smith, F.B. Cook, H. Shechter
J.Amer.chem.Soc. 87, 661 (1965)
44) W. Kirmse, H. Arold
unveröffentlicht
45) C.A. Vernon
J. Chem. Soc. (London) 1954, 4462
46) R.E. Kemper, S. Winstein, W.G. Young
J.Amer.chem.Soc. 71, 115 (1949)
47) J.D. Roberts, W.G. Young, S. Winstein
ibid. 64, 2157 (1942)
48) W.G. Young
Abstract of the 12th National Organic Chemistry
Symposium of the American Chemical Society, 1951, pp. 23-6
49) P.B.D. De la Mare, E.D. Hughes, P.C. Merriman, L. Pichat,
C.A. Vernon
J. Chem. Soc. (London) 1958, 2564

50) H. Hart, J.L. Brewbaker
J.Amer.chem.Soc. 91, 716 (1969)
51) H. v. Pechmann
Ber. dtsch. chem. Ges. 28, 855 (1895)
52) A. Hantzsch, M. Lehmann
ibid. 35, 897 (1902)
53) R.A. Moss
J. Org. Chem. 31, 1082 (1966)
54) D.E. Applequist, A.H. Peterson
J.Amer.chem.Soc. 82, 2375 (1960)
55) J. Weinstock
J. Org. Chem. 26, 3511 (1961)
56) W.G. Young, S.H. Sharmann, S. Winstein
J.Amer.chem.Soc. 82, 1381 (1960)
57) M. Kapps
Dissertation, Marburg 1966
58) L. Henry
Ber. dtsch. chem. Ges. 5, 455 (1872)
59) G.A. Ropp, W.E. Craig, V. Raaen
Org. Synth. 33, 15 (1953)
60) V.W. Floutz
J.Amer.chem.Soc. 68, 2491 (1946)
61) K. Garzarolli-Thurnlackh
Liebigs Ann. Chem. 213, 372 (1882)
62) L.M. Norton, H.A. Noyes
Amer.Chem.Jour. 10, 430 (1888)
62a) Beilstein, 1, 249
63) F. Klages, E. Mühlbauer
Ber. dtsch. chem. Ges. 92, 1819 (1959)
64) H. Böhme, H. Bentler
ibid. 89, 1469 (1952)
65) M. Buschhoff
Dissertation, Marburg 1965
66) M. Farina, M. Peraldo, G. Bessan
Chim. e Ind. (Milano) 42, 967 (1960)
C.A. 55, 11284e (1961)

67) Org. Synth., Coll. Vol. IV, S. 749
68) M.G. Ettlinger, J.E. Hodgkins
J.Amer.chem.Soc. 77, 1831 (1955)
69) J.A. Arbusow, L.I. Chmelnitzki
Chem. Zentralblatt 1953, 8597
70) E. Lieber, T.S. Chao, C.N.R. Rao
J. Org. Chem. 22, 238 (1957)
71) E. Renk, J.D. Roberts
J.Amer.chem.Soc. 83, 878 (1961)
72) J. Marx, L. Marx-Moll
Ber. dtsch. chem. Ges. 87, 1499 (1954)
73) Organikum, Deutscher Verlag der Wissenschaften,
Berlin 1964, S. 461
74) K.W.F. Kohlrausch, R. Skrabal
Monatshefte für Chemie, 70, 377 (1937)
75) R. Rambaud
Bull.d.Soc.Chim.d.France [5] 7, 469,479 (1940)
76) M.C. Caserio, W.H. Graham, J.D. Roberts
Tetrahedron (London) 11, 171 (1960)
77) R.L. Rowland, W.L. Perry, S. Gerstein
J.Amer.chem.Soc. 73, 3691 (1951)
78) Houben/Weyl
11/1, 81
79) J.D. Roberts, R.H. Mazur
J.Amer.chem.Soc. 73, 2509 (1951)
80) O. Mumm, H. Richter
Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 843 (1940)
81) J. Krieger, M. Schwarcz
J.Amer.chem.Soc. 63, 2512 (1941)
82) D.Y. Curtin, S.M. Gerber
ibid. 74, 4054 (1952)
83) Org. Synth.
Coll. Vol. II, 278
84) Organikum, Deutscher Verlag der Wissenschaften,
Berlin 1964, S. 466

85) F.G. Bordwell, C.E. Osborne
J.Amer.chem.Soc. 81, 1999 (1959)
86) C.B. Gardenier
U.S. 2.412.882 (1946); C.A. 2427 (1947)
87) Org. Synth.
Coll. Vol. I, 156 (2. Auflage 1951)
88) K.N. Campbell
J.Amer.chem.Soc. 59, 1982 (1937)
89) Org. Synth.
Coll. Vol. I, 524 (1932)
90) K. Hess, A. Munderloh
Ber. dtsch. chem. Ges. 51, 379 (1918)
91) W. Kimel et al.
J. Org. Chem. 22, 1611 (1957)
92) H. Lindlar
Helv.Chim.Acta 35, 446 (1952)
93) W.R. Bamford, T.S. Stevens
J. Chem. Soc. (London) 1952, 4735
94) H. Schepp
Dissertation, Marburg 1965
95) W.H. Puterbaugh, M.S. Newman
J.Amer.chem.Soc. 79, 3469 (1957)
96) J.D. Roberts, W.G. Young
ibid. 67, 149 (1945)
97) Organikum, Deutscher Verlag der Wissenschaften,
Berlin 1964, S. 138
98) F.C. Whitmore, A.H. Hohmeyer
J.Amer.chem.Soc. 55, 4555 (1933)
99) P.D. Bartlett, L.J. Rosen
ibid. 64, 543 (1942)
100) L.F. Hatch, H.D. Weiss et al.
J. Org. Chem. 26,1, 61 (1961)
101) P. Ivitzky
Bull. soc.Chim.de France 35, 357 (1924)

102) H. de Graef
Bull. soc.Chim.Belg. 34, 428 (1925)
103) L.F. Fieser, M. Fieser
Reagents for Organic Synthesis, John Wiley,
New York 1967, S. 1180
104) I. Schurman, C.E. Boord
J.Amer.chem.Soc. 55, 4933 (1933)
105) F. Alexejewa
J.Russ.Phys.-chem. Ges. 50, 565 (1923)
106) T.L. Jacobs, R.A. Meyers
J.Amer.chem.Soc. 86, 5244 (1964)
107) G. Edgar, G. Calingaert, R.E. Marker
ibid. 51, 1486 (1929)
108) F. Sondheimer
J. Chem. Soc. (London) 1950, 877
109) G. Stork, R. Borch
J.Amer.chem.Soc. 86, 936 (1964)
110) A. Marszak-Fleury
Ann.de Chim. (Paris) 13,3, 700 (1958)
111) Organikum
Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1964, S.516
112) J. Cologne
Bull.soc.Chim.de France 1936, 2116
113) S. Archer, W.B. Dickinson, M.J. Unser
J. Org. Chem. 22, 92 (1957)
114) Organikum
Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1963, S. 426
115) A.N. Kost, V.v. Ershov
Zhur. Obshchei Khim. 27, 1722-6 (1957)
C.A. 58, 4950 e (1963); C.A. 58, 1831 b (1963)
116) Beilstein
H 4/E III 4, 1265

Die vorliegende Arbeit wurde von September 1966 bis März 1969 im Institut für organische Chemie der Philipps-Universität Marburg ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Kirmse, danke ich für das mir entgegengebrachte Vertrauen und die stets gewährte wissenschaftliche Beratung und Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Lebenslauf

Am 26. Juni 1940 wurde ich, Hansjörg Urbach, als Sohn des verstorbenen Regierungsoberinspektors Konrad Urbach und seiner Ehefrau Harda, geb. Wurl, in Prenzlau/Uckermark geboren.

Ich besuchte die Grundschule vom Herbst 1947 bis zum Sommer 1950 in Rehna/Mecklenburg, von 1950 bis März 1951 in Bad Oldesloe und von 1951 bis 1952 in Kassel. Von 1952 bis 1961 war ich Schüler des humanistischen Friedrichsgymnasiums in Kassel und legte hier am 7. März die Reifeprüfung ab.

Im April 1961 immatrikulierte ich mich an der Philipps-Universität Marburg für das Fach Chemie. Am 16./18. Dezember 1963 legte ich hier die Diplomchemiker-Vorprüfung und am 22. Juli 1966 die Diplomchemiker-Hauptprüfung ab. Vom September 1966 bis April 1967 fertigte ich meine Diplomarbeit unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Kirmse an.

Von Oktober 1967 an bin ich als wissenschaftliche Hilfskraft an der Philipps-Universität Marburg angestellt.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten: Balli, Dimroth, Fuchs, Hengge, Kamke, Kirmse, Kuhn, Mahr, Müller, Musso, Nöth, Pfeil, Ringsdorf, Schmid, Schmidbaur, Schmidt, Seelig, Walcher